



كلية الزراعة  
قسم الكيمياء الحيوية الزراعية

# الكيمياء الزراعية (٢)

الدروس النظرية لطلاب الفرقة الأولى

اعداد هيئة التدريس بالقسم

العام الجامعي ٢٠٢٢/٢٠٢١

رسالة برنامج الكيمياء الحيوية الزراعية :-

"إعداد كوادر بشرية متميزة في مجال الكيمياء الحيوية الزراعية تتمتع بثقافة علمية وإسلامية وقادرة على المنافسة في سوق العمل المحلي والاقليمي، ولها إهتمام بالغ لإجراء البحوث التطبيقية الحديثة للمساهمة في التنمية الزراعية المستدامة والمشاركة الفعالة في خدمة البيئة والمجتمع"

العنوان – كلية الزراعة جامعة الأزهر – مدينة نصر – القاهرة

- ت الكلية ٠٢٢٣٦٨١١٩ ف- ٠٢٢٣٨٦٨٠٧٦

ت برنامج الكيمياء الحيوية ٠٢٢٢٦٢٩١٩٧ .

## قوانين الاتحاد الكيميائي LAWS OF CHEMICAL COMBINATION

يتوقف إتحاد العناصر في التفاعلات الكيميائية لتكوين مركبات كيميائية بوجه عام على اربعة قوانين ولقد استنتجت هذه القوانين من نتائج التجارب العملية العديدة ، وتمثل هذه القوانين بوجه عام العلاقة الكمية في علم الكيمياء أو بعبارة اخرى تفسير العلاقة بين كميات المواد المتفاعلة على اختلافها ، ولقد كان للطرق التحليلية الدقيقة التي اكتشفها بلاك Black ( ١٧٢٨ – ١٧٩٩ ) وبرجمان Bergman (١٧٣٥- ١٨٧٤) ولافوازيه Lavoisier (١٧٤٣ – ١٧٩٤) الفضل الاكبر في تقدير الكميات النسبية للعناصر الموجودة في مركب ما، وأدت التفسيرات المختلفة للتجارب العملية من هذا أنواع الى اكتشاف هذه القوانين الأربعة .

والتي كان لها أثر عظيم في تقدم علم الكيمياء وهي

١. قانون عدم فناء المادة
٢. قانون النسب الثابتة
٣. قانون النسب المتضاعفة
٤. قانون النسب المتكافئة

وقد استنتج دالتون النظرية الذرية من قانون عدم فناء المادة وقانون النسبة الثابتة وقانون النسب المتضاعفة ، ويمكن القول بالتحديد ان بعض علماء الكيمياء يعتبرون قانون النسب المتضاعفة من اهم القوانين في تاريخ الكيمياء لأنه المرشد الذي هدى العلماء الى طريق البحث والتقدم بأهم نظريات الكيمياء وهي النظرية الذرية.

### ١- قانون عدم فناء المادة The Law of Conservation of Mass

تشير التجارب المختلفة إلى أن كثيرا من التغيرات تحدث في المادة دون أن يصحبها تغير في وزن المواد نفسها (الوزن هو المقياس المعتاد للكتلة). ونصه "في جميع التفاعلات الكيميائية يتساوى مجموع كتل المواد المتفاعلة مع مجموع كتل المواد الناتجة من التفاعل ، ولقد أثبتت جميع التجارب التي اجريت بعد ذلك صحة القانون المذكور ويمكن بواسطة الميزان الدقيق تقدير النقص في الوزن بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل الى ٠.١ ملليجرام في ١٠٠ جرام او جزء في المليون.

ويعبر عن هذا القانون بتعريف آخر " في جميع التغيرات الطبيعية والكيميائية تبقى مجموع كل المواد المشتركة فيها ثابتة لا تتغير".

وأول من ذكر قانون عدم فناء المادة هو عالم روسي يدعي لومونوزوف Lomonossov في عام ( ١٧٥٦ ) وذكره في نفس الوقت العالم الفرنسي لافوازيه

Lavoisier (عام ١٧٧٤) وفي خلال هذه الفترة بين عام ١٨٩٣ ، ١٩٠٨ قام العالم الألماني لاندولت Landolt بتجارب دقيقة جدا لاختبار هذا القانون ووجد أن درجة الخطأ في هذا القانون لا تتعدى جزء في ١٠ مليون.

ونظرا لاستعمال اصطلاح الكتلة  $(m)$  والوزن  $(w)$  Weight في هذا القانون فيجب معرفة الفرق بينهما.

الوزن: يعبر وزن الجسم عن قوة الجاذبية الأرضية  $gravitational\ force$  التي تؤثر على هذا الجسم اي ان الوزن عبارة عن قوة جذب الأرض للجسم المذكور فإذا كان وزن شخص ما يساوي ٩٠ كيلوجرام فان معنى ذلك أن الكرة الأرضية تقوم بجذب هذا الشخص بقوة قدرها ٩٠ كيلوجرام. وبما ان الوزن عبارة عن قوة فيجب ان نعبر عنه بالوحدات المستعملة لتمييز القوة مثل دايين  $dyne$  (في نظام سنتيمتر - جرام - ثانية) اي سم جم ث c.g.s فاذا كانت القوة  $(F)$  التي تؤثر على الجسم بسبب الجاذبية الأرضية ، الوزن  $w$  ، الكتلة  $(m)$  فان قانون نيوتن  $Newton$  يشير الى العلاقة بينهما :

$$\text{وزن الجسم } (w) = \text{قوة } (F) = \text{الكتلة } (m) \times \text{عجلة الجاذبية الأرضية } (g)$$

$$\text{الوزن} = \text{القوة (داين)} = \text{الكتلة (جرام)} \times \text{عجلة الجاذبية (سم / ثانية}^2\text{)}$$

$$\begin{aligned} \text{الوزن} &= \text{القوة (نيوتن)} = \text{الكتلة (كيلوجرام)} \times \text{عجلة الجاذبية (متر / ثانية}^2\text{)} \\ \text{عجلة الجاذبية} &= ٩٨٠ \text{ (سم / ثانية}^2\text{)} = ٩٨٠ \text{ (متر / ثانية}^2\text{)} \end{aligned}$$

اي ان الكيلوجرام من المادة يزن ٩.٨ نيوتن وبنفس الطريقة يعبر الجرام الواحد من المادة عن وزن قدرة ٩٨٠ دايين . وبذلك تتضح العلاقة بين وحدات القوة المذكورة اي النيوتن والداين . ١ نيوتن = ١٠٠٠٠٠ دايين = ١٠<sup>٥</sup> دايين

**الكتلة :**

أما كتلة الجسم فهي كمية ما يحويه من مادة وهي كمية ثابتة ولا تتوقف على الظروف الخارجية ومن الواضح أن عجلة الجاذبية  $(g)$  تختلف في قيمتها من مكان لآخر على سطح الكرة الأرضية ولكن تعتبر القيمة ثابتة في نقطة معينة على سطح الأرض . ويتبع ذلك أن وزن الجسم يتناسب طرديا مع كتلته ويكفي معرفة احداها لحساب الآخر كالاتي:

الوزن يتناسب مع الكتلة

$$\text{الوزن} = \text{عدد ثابت} \times \text{الكتلة ( العدد الثابت هو عجلة الجاذبية الأرضية )}$$

$$\text{الكتلة} = (\text{الوزن} \div \text{عجلة الجاذبية الأرضية}) \quad F=W=mg$$

ولذلك يعرف قانون عدم فناء المادة أحيانا باسم قانون عدم فناء الوزن او قانون عدم فناء الكتلة.

وتشير نظرية اينشتاين المشهورة عن النسبة (عام ١٩٠٥) الى ان المادة والطاقة صورتان لشيء واحد واوجد اينشتاين العلاقة التي تربط بينهما:

$$\text{الطاقة (E)} = \text{الكتلة (m)} \times (\text{سرعة الضوء})^2$$

$$E=mc^2$$

وحدة الطاقة هي الجول Joule في النظام ( متر - كيلومتر - ثانية) او الارج Erg في النظام (سنتيمتر - جرام - ثانية) وهي نفس الوحدات المستعملة لتمييز الشغل work وهو عبارة عن قوة في مسافة . فاذا كانت القوة بالنيوتن والمسافة بالمتر فان وحدات الشغل وبالتالي الطاقة هي (نيوتن- متر ) - newton - meter والتي يطلق عليها الاصطلاح جول ، واذا عبر عن القوة بالداين والمسافة بالسنتيمتر فان الوحدة الناتجة هي ( داين - سنتيمتر) - dyne- centimeter والتي تعرف بالارج ، وبما أن المتر يساوي ١٠٠ سنتيمتر والنيوتن يساوي ١٠٠٠٠٠ داين فانه يستنتج من ذلك أن الجول (اي نيوتن - متر) يساوي ١٠<sup>٧</sup> ارج (اي داين - سنتيمتر )

$$\text{اجول} = \text{انيوتن} - \text{متر} = ١٠^٧ \text{ ارج} = ١٠^٧ \text{ داين سنتيمتر}$$

$$\text{الكيلو كالوري} = ٤١٨٦ \text{ جول} = ١٠٠٠ \text{ كالوري}$$

ولقد أدت نظرية اينشتاين الى ادماج قانون عدم فناء المادة وقانون عدم فناء الطاقة (لأن المادة والطاقة صورتان لشيء واحد ) في قانون واحد هو قانون عدم فناء المادة - الطاقة.

مثال ١: إذا فرض ان كتلة جسم ما ( m جرام) وكانت سرعة الضوء (٣×١٠<sup>١٠</sup> سم/ثانية) فان الطاقة التي تعادل هذا الوزن تكون :

$$\text{الطاقة} = \text{الكتلة (جم)} \times \text{مربع سرعة الضوء (سم/ثانية)}^2$$

$$= m \times (٣ \times ١٠^{١٠})^2 = m \times (٩ \times ١٠^{٢٠}) \text{ (أرج)}$$

$$\text{الطاقة} = \frac{20_{10} \times 9 \times m}{20_{10} \times 4,186} = 2,15 \times ١٠^{٢١} m \text{ (كالوري)}$$

مثال ٢: في تفاعل ١٠٠ جم من مادة ما يحدث تغير في الطاقة قدره ١٠٠٠٠٠ كالوري ولحساب الكتلة المكافئة لهذه الطاقة.

$$\text{الطاقة} = \text{الكتلة} \times \text{مربع سرعة الضوء} = \text{الطاقة} = m^{13} 10 \times 2,15$$

$$m^{13} 10 \times 2,15 = 100000$$

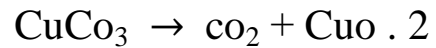
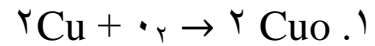
$$m = 46 \times 10^{-9} \text{ جرام}$$

ولا شك أن هذا النقص في ١٠٠ جرام ضئيل جدا ولا يمكن قياسه بأي طريقة معروفة الي الان.

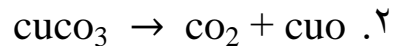
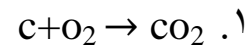
## (٢) قانون النسب الثابتة ( constant ) Proportions Law of Definite

ينص على أن المركب الكيميائي النقي يحتوى دائما على نفس العناصر متحدة مع بعضها بنفس النسبة من حيث الوزن مهما كان مصدره او طريقة تحضيره ، ومعنى ذلك أن التركيب الكيميائي لمركب معين ثابت دائما ولا يتوقف على الطريقة وزمان او مكان التحضير.

تأكسد النحاس يحضر بعدة طرق منها :



ويظل اكسيد النحاس الناتج في كل حالة يحتوى على ٧٩.٩ ٪ بالوزن من النحاس ، ٢٠.١ بالوزن من الأكسجين . وثاني أكسيد الكربون يحضر بعدة طرق منها :



ويحتوى ثاني اكسيد الكربون الناتج من هذه الطرق الأربعة على عنصري الكربون والاكسجين بنسبة ١٢.١ جم : ٣٢ جم على الترتيب ، وقد ادى اكتشاف النظائر الى تعديل في صيغة هذا القانون

## (٣) قانون النسب المتضاعفة Law of Multiple Proportions

إذا اتحد عنصران ( A ) ، ( B ) ليكونا أكثر من مركب واحد فإن نسب الأوزان المختلفة من احد العنصرين وليكن العنصر (A) التي تتحد بوزن ثابت من العنصر الآخر (B) تكون نسبة بسيطة أو مساوية لرقم صحيح (صغير). استنتجه دالتون Dalton عام ١٨٠٣.

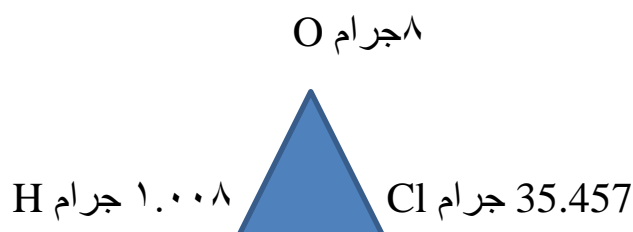
• فمثلا يتحد الاكسجين مع الكربون التكوين ثاني اكسيد الكربون واول اكسيد الكربون .

وبحساب كمية الكربون التي تتحد مع جرام واحد من الأكسجين في الحالتين نجد أنها ٠.٣٧٥٢ جم ، 0.7504 جم بنسبة ١:٢.

### قانون النسب المتكافئة Law of Multiple Proportions

وينص على " النسبة التي يتحد بها اي عنصرين مع عنصر ثالث هي نفس النسب (او مضاعف بسيط لها او جزء من تلك النسب ) التي يتحد العنصران بها مع بعضها.

فمثلا وزن الأيدروجين ووزن الكلور اللذان يتحدان على وزن ثابت من الأكسجين لتكوين الماء و اكسيد الكلور هو نفس الوزن الذي يتحد به العنصران لتكوين كلوريد الأيدروجين وتبدو هذه العلاقة من الرسم التالي



كذلك يتحد ١٢ جرام كربون مع ٣٢ جرام اكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون وايضا يتحد ١٢ جرام كربون مع ٦٤ جرام كبريت لتكوين ثاني كبريتيد الكربون وعند يتحد الكبريت مع الاكسجين يكون بنسبة ١ : ١ لتكوين ثاني اكسيد الكبريت او بنسبة ٣:٢ لتكوين ثالث اكسيد الكبريت وتبدو هذه العلاقة من الرسم التالي.

١٢ جرام C



## النظرية الذرية لدالتون Dalton's Atomic Theory

يجب الإشارة الى تلك النظرية لانها فسرت الحقائق العملية الكثيرة والتي سبق ذكرها في قوانين الاتحاد الكيميائي وتتلخص نظرية دالتون (١٨٠٣) فيما يلي:

١. تتكون العناصر الكيميائية من وحدات دقيقة مميزة تسمى بالذرات. وهذه الذرات غير قابلة للانقسام وتحفظ بمميزاتها وبكيانها في جميع التغيرات الطبيعية والكيميائية.

٢. ذرات العنصر الواحد متشابهة في الخواص الطبيعية والكيميائية وذات وزن واحد ولها نفس الكتلة (او الوزن). اما ذرات العناصر المختلفة فتختلف في خواصها الطبيعية والكيميائية كما تختلف في كتلتها.

٣. الاتحاد الكيميائي بين عنصرين او اكثر عبارة عن اتحاد بين ذرات هذه العناصر بنسب عددية بسيطة لتعطي اصغر وحدة من المركب اي الجزئ  
٤. ذرات نفس العناصر يمكنها الاتحاد ببعضها بأكثر من نسبة واحدة لتكون أكثر من مركب واحد.

٥. الجزئ هو أصغر مجموعة من الذرات (متحدة مع بعضها بنسبة بسيطة) توجد على شكل وحدة مستقلة عن المجموعات الأخرى التي تماثلها وجزئ المركب يحتوي على أكثر من نوع واحد من الذرات اما جزئ العنصر فيحتوي على ذرة او اكثر من نوع واحد.

**قانون جاي أوساك على الاتحاد الكيميائي بالحجم**

## Gay-Lussac's law of combination by volume

ينطبق هذا القانون على التفاعلات بين الغازات فقط ونصه:

تتحد الغازات كيميائيا بنسبة بسيطة من حيث الحجم وتكون النسبة بين حجوم الغازات الداخلة في التفاعل وحجوم الغازات الناتجة من التفاعل نسبة بسيطة وذلك بشرط ان تقاس الحجوم تحت ظروف واحدة من الضغط والحرارة "

فمثلا يتحد ١ حجم من الأيدروجين مع ١ حجم من الكلور لتكوين حجمين من غاز كلوريد الأيدروجين اي ان النسب بين حجوم الغازات المتفاعلة والناتجة عن هذا التفاعل هي النسب البسيطة ( ١ : ١ : ٢ )

ويتحد ٢ حجم من الايدروجين مع ١ حجم اكسجين لتكوين حجمين بخار ماء والنسب الحجمية هنا هي ( ٢ : ١ : ٢ ) .

وعندما يتحد ١ حجم ازوت مع ٣ حجم ايدروجين لتكوين ٢ حجم غاز نشادر (أمونيا) تكون النسب الحجمية في هذه الحالة (٢:٣:١).

### قانون افوجادرو Avogadro

وينص على:

تحت نفس الظروف من الحرارة والضغط تحتوى الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئات.

ويمكن استخدام هذا القانون في معرفة عدد الذرات في الجزيء كما يتضح من المثال التالي:

حجم ازوت +3 حجم ايدروجين ← حجمين نشادر  
واذا كان الحجم الواحد من الغاز يحتوي على (n) جزيء  
اذا (n) جزيء ازوت +3 (n) جزيء ايدروجين ← (n<sup>2</sup>) جزيء نشادر  
أي ١ جزيء ازوت +3 جزيء ايدروجين ← ٢ جزيء نشادر  
٠.٥ جزيء ازوت + ١.٥ جزيء ايدروجين ← ١ جزيء نشادر

بمعنى أن الجزيء الواحد من النشادر يحتوي على (٠.٥) جزيء من الأزوت ، (١.٥) جزيء من الايدروجين - وحيث أن الذرة غير قابلة للانقسام في التفاعلات الكيميائية لذا لابد ان يحتوى جزيء الازوت على ذرتين على الاقل.

### الوزن الذري والوزن المكافئ والتكافؤ:

الوزن المكافئ للاكسجين هو المرجع الأساسي للأوزان المكافئة للعناصر الأخرى واعتبر مساويا القيمة ٨، كما ان الوزن الذرى المتفق عليه للاكسجين يساوي ١٦.

يتضح من ذلك أن الوزن الذرى للأكسجين يساوي ضعف وزنه المكافئ. وتبعاً للنظرية الذرية يجب أن يكون وزن الذرة مساويا لحاصل ضرب الوزن المكافئ في عدد بسيط صحيح ، أي أن النسبة بين الوزن الذرى للعنصر ووزنه المكافئ تساوي عدد صحيح يعرف بالتكافؤ (Valence).



وبذلك تكون العلاقة بين الوزنين كما يلي :

$$\text{الوزن المكافئ} = \text{equivalent weight} = \frac{\text{الوزن الذري}}{\text{التكافؤ}}$$

الوزن الذري = atomic weight = الوزن المكافئ  $\times$  التكافؤ

### تقدير الوزن الزري :

من اهم الطرق المستخدمة لتعيين الأوزان الذرية للعناصر

(1) : طريقة كانيزارو Cannizzaro ' s method

استعان كانيزارو بالحقيقة التالي :

الذرة أصغر جسيمات العنصر التي يمكن أن تدخل في التفاعلات الكيميائية .

ثم أتبع ذلك باستنتاجات صحيحة وهي :

(أ) تتكون الجزيئات من عدد صحيح من الذرات ( ١ أو ٢ أو ٣ .... الخ)

(ب) لا يمكن أن يحتوي الجزيء على أقل من ذرة واحدة من العنصر .

(ج) يمثل الوزن الجزيئي لأي مادة مجموع الأوزان الذرية للذرات المختلفة التي تتكون منها الجزيئات . أي انه لا يمكن أن يوجد أقل من الوزن الذري للعنصر في الوزن الجزيئي الواحد لأي مركب من مركباته .

(د) وبذلك يمكن القول ان الوزن الذري للعنصر هو اصغر وزن ( بوحدات الوزن الذري ) من العنصر يمكن أن يوجد في الوزن الجزيئي ( بوحدات الوزن الذري ) لأي مركب من مركباته . وبذلك تصبح اوزان العنصر الموجودة في الأوزان الجزيئية لمركباته مضاعفات بسيطة ( ١ أو ٢ أو ٣ .٠٠٣ . الخ ) للوزن الذري .

وقد استفاد كانيزارو من هذه الحقائق واستخدمها لتقدير الوزن الذري للعناصر بطريقة تقريبية . وتتلخص فيما يلي:

يحضر اكبر عدد ممكن من المركبات الطيارة (غازية) للعنصر المراد تعيين وزنه الذري ثم تقدر الأوزان الجزيئية لكل من مركباته ( بطريقة الكثافة) ويشير تعريف الوزن الجزيئي على اساس العدد ٣٢ الذي يعبر عن الوزن الجزيئي للاكسجين إلى العلاقة التالية:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للغاز}}{\text{الوزن الجزيئي للاكسجين}} = \frac{\text{وزن جزئ واحد من الغاز}}{\text{وزن جزئ واحد من الاكسجين}}$$

ايضا =

$$\frac{\text{وزن (n) جزئ من الغاز}}{\text{وزن (n) جزئ من الاكسجين}} = \frac{\text{وزن حجم معين من الغاز}}{\text{وزن نفس الحجم من الاكسجين}}$$

$$= \frac{\text{كثافة الغاز}}{\text{كثافة الاكسجين}}$$

$$\text{اذا الوزن الجزيئي للغاز} = 32 \times \frac{\text{كثافة الغاز}}{\text{كثافة الاكسجين}}$$

وبعد تقدير الاوزان الجزيئية تحلل هذه المركبات لايجاد وزن العنصر الموجود في الوزن الجزيئي"  
ويعتبر أصغر الأوزان للعنصر في الوزن الجزيئي للمركبات هو الحد الأقصى للوزن الذري.  
والجدول التالي يوضح ذلك.

المركب	الوزن الجزيئي للمادة	وزن الكلور في الوزن الجزيئي للمركب وحدات الوزن الذري
كلور $\text{Cl}_2$	71	71
كلور فورم $\text{CH Cl}_2$	119	106
كلوريد الأيدروجين $\text{HCl}$	36.5	35.5
كلوريد الايثيل أن $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	64.5	35.46

ويتبين من الجدول ان الوزن الذري للكلور يساوي ٣٥.٥ تقريبا وهو اقل وزن يوجد في الأوزان الجزيئية المركبات الكلور.

## (٢) طريقة ديولنج وبيتيه Dulong and Petit

يستخدم قانون ديولنج وبيتيه لتقدير الأوزان الذرية حيث لاحظ هذا العالمان الفرنسيان (١٨١٩) العلاقة بين الأوزان الذرية والحرارة النوعية للعناصر.

وينص القانون أن الحرارة الذرية atomic heat للعنصر الصلب تساوي تقريبا ٦.٢ كالورى في درجات الحرارة العادية. وتعرف كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الوزن الذرى (١ جم - ذرة) للعنصر درجة واحدة بالحرارة الذرية

اي ان : الحرارة الذرية = الوزن الذري × الحرارة النوعية للعنصر

مثل ١: احسب الوزن الذري بالضبط للرصاص اذا كانت حرارته النوعية ٠.٠٣١٥ كالورى / درجة / جرام ، اذا علمت أن الوزن المكافئ للرصاص في كلوريد الرصاص ١٠٣.٦؟

الحرارة الذرية = الوزن الذري × الحرارة النوعية

= الوزن المكافئ × التكافؤ × الحرارة النوعية

$$٦٢ = ١٠٣.٦ \times \text{التكافؤ} \times ٠.٠٣١٥$$

التكافؤ = ٢٠٠ (تقريبا)

بما ان الوزن الذرى هو احد المضاعفات الصحيحة للوزن المكافئ

$$\text{اذا الوزن الذرى للرصاص} = ١٠٣.٦ \times ٢ = ٢٠٧.٢$$

## (٣) طريقة متشرلس للتشابه البلوري

### Mitscherlich's Law of Isomorphism

يستخدم قانون متشرلس للتشابه البلوري لتقدير الأوزان الذرية حيث ينص القانون على :

المركبات المتشابهة في الصورة البلورية وفي الخواص الكيميائية يمكن التعبير عنها غالبا بنفس الرمز الكيميائي.

والمثال التالي يبين ويوضح ظاهرة التشابه البلوري

إذا كان أكسيد الكروم الأخضر يتشابه بلوريا مع أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  ومع أكسيد الألومنيوم  $Al_2O_3$  وكان الوزن المكافئ للكروم ١٧.٣٧ - فما هو الوزن الذري للكروم ؟

لوجود التشابه البلوري بين  $(Al_2O_3)$  و  $(Fe_2O_3)$  فإن رمز أكسيد الكروم يكون  $Cr_2O_3$  أي أن تكافؤ الكروم في هذه الحالة يساوي ٣.

بما أن الوزن الذري = الوزن المكافئ  $\times$  التكافؤ

$$\text{إذا الوزن الذري للكروم} = ١٧.٣٧ \times ٣ = ٥٢.١١$$

#### (4) الطريقة الكيميائية Analytical Method

وتستخدم التقدير الاوزان الذرية للعناصر التي ليس لها مركبات غازية . ويتم ذلك بالتحليل الكمي الدقيق لمركباتها بعد الحصول على معلومات تدل على رمز المركب.

والمثال التالي يوضح الطريقة الكيميائية التقدير الوزن الذري .

احسب الوزن الذري للفضة اذا علمت أن نسبة الفضة الى نترات الفضة هي 1.574:1 وان الوزن الذري للأزوت 14.007.

والطريقة التي أجريت للوصول الى هذه النسبة تتلخص في الحصول على وزن معين من عنصر الفضة ثم تحويله الى نترات فضة ثم ايجاد النسبة بين الوزنيين.

نفرض ان الوزن الذري الفضة يساوي س

وحيث أن  $Ag : AgNO_3$

$$١ : ١٥٧.٤$$

إذا (س + ١٤.٠٠٧ + ٣  $\times$  ١٦ : س)

إذا س = ١٠٧.٨٨ يساوي الوزن الذري للفضة.

## المكونات الرئيسية للذرات

الذرة أصغر وحدة بنائية لا عنصر يمكن أن يشترك في تفاعل كيميائي وتتركب من:

١- نواة يتركز فيها معظم كتلة الذرة وتحتوي على نوعين من الجسيمات البروتونات Protons والنيوترونات Neutrons والبروتونات جسيمات تحمل كل منها شحنة موجبة وكتلة البروتون تساوي تقريبا ١٨٣٧ مرة قدر كتلة الإلكترون - والنيوترونات جسيمات متعادلة كهربيا وكتلة النيوترون تساوي تقريبا كتلة البروتون

٢- الإلكترونات Electrons وهي جسيمات متناهية في الصغر وكتلتها صغيرة جدا اذا قورنت بكتلة البروتون او النيوترون وتحمل شحنة سالبة.

والذرة متعادلة كهربيا في حالتها العادية لان عدد البروتونات الموجبة الشحنة ( الموجودة في النواة ) يساوي عدد الإلكترونات السالبة الشحنة الى تدور حول النواة. فالذرة مكونه من جزء وسط حقل النواة ويحيط بها الإلكترونات .

ويلاحظ أن وزن الذرة في نواتها وبذلك يصبح وزن الذرة بالتقريب مساويا لمجموع اوزان مكوناتها اي مجموع اوزان النيوترونات والبروتونات فقط ، لان وزن الإلكترونات المحيطة بالنواة في ذرة ما صغير جدا بالنسبة لوزن الجسيمات الأخرى ولذلك يمكن اهماله . وترجع الشحنة الموجبة للنواة الى البروتونات التي تحويها أي أن مصدر الشحنات الموجبة في النواة هو البروتونات ولا تتأثر شحنة الذرة مطلقا بعدد النيوترونات الموجودة في النواة ولكنها توقف على التوازن بين الإلكترونات الخارجية والبروتونات . اما في الذرات المتعادلة فيتساوي عدد الإلكترونات مع عدد البروتونات التي توجد في النواة.

ويعرف عدد الجسيمات المكونة للنواة برقم الكتلة للعنصر Mass number وهو يساوي مجموع عدد البروتونات والنيوترونات المكونة للنواة وهو ايضا اقرب رقم صحيح للوزن الذري المقدر علميا.

ويدل عدد البروتونات الموجودة في النواة ( الشحنة النووية ) على الرقم الذري للعنصر Atomic number وهو رقم ثابت مميز للعنصر وتوضح موضعه في الجدول الدوري للعناصر ولا يتأثر في التفاعلات الكيميائية . وبمعرفة رقم الكتلة والرقم الذري يمكن حساب عدد البروتونات الموجودة في النواة كالآتي :

(رقم الكتلة - الرقم الذري ) = عدد النيوترونات

وتحتوي جميع نوايا العناصر على نيوترون او اكثر ماعدا ذرة الايدروجين تتكون نواتها من بروتون واحد يحيط به الكترون واحد.

## تصنيف العناصر

### قامت عدة محاولات لتصنيف العناصر:

- ١- ارقام برزيليوس بتقسيم العناصر الى فلزات ولا فلزات ولم تنجح هذه الطريقة.
- ٢- ثمانيات نيولاند : ( اكتشاف دورية الخواص) قام بترتيب العناصر تصاعديا علي حسب أوزانها الذرية فلاحظ أن خواص العناصر تتكرر على نحو يشبه ايام الاسبوع فمثلا خواص العنصر الثامن تأتي مطابقة لخواص العنصر الاول والعنصر التاسع تأتي مطابقة للثاني.
- ٣- محاولة مندليف لتصنيف العناصر تبعا لأوزانها الذرية .
- ٤- محاولة موزلي تصنيف العناصر تبعا لاعدادها الذرية

### الجدول الدوري لمندليف:

قام العالم الروسي مندليف بترتيب العناصر تصاعديا تبعا للتدرج في أوزانها الذرية في جدول عرف باسم الجدول الدوري لمندليف.

-يعد هذا الجدول اول جدول دوري لتصنيف العناصر . ولاحظ مندليف تكرارية خواص العناصر بصورة دورية وظهرت بعض العيوب في الجدول الدوري لمندليف كانت سببا في صعوبة التصنيف الدقيق للعناصر ، مما دعا العلماء الى تطوير الجدول عدة مرات منها محاولة موزلي الذي قام بدراسة خواص العناصر ، ووجد أن الخواص الفيزيائية والكيميائية لاي عنصر ترتبط دوريا بالعدد الذري وليس بالوزن الذري

. لهذا قام بترتيب العناصر في جدول على غرار جدول مندليف الا ان العناصر رتبت فيه تصاعديا حسب الزيادة في اعدادها الذرية.



## الجدول الدوري الحديث:

عدد العناصر المعروفة حتى الان : ١١٢ عنصر يوجد منها ٨٩ عنصر في الطبيعة والباقي يحضر صناعيا وقد تم اعتماد ١٠٣ عنصر حتى الان في الجدول الدوري الحديث .

وتم تصنيف العناصر بالجدول الدوري الحديث بعد اكتشاف التركيب الدقيق للذرة وكذلك مستويات الطاقة وامكن ترتيب العناصر في نظام دوري يعتمد على الزيادة في العدد الذري وكذلك طريقة ملء مستويات الطاقة بالالكترونات فيما يعرف بالجدول الدوري الحديث .

ويتكون الجدول من : مجموعات رأسية ودورات افقية :

### 1 -المجموعة الرأسية :

أ) عددها : ١٨ مجموعة رأسية ، تشتمل كل منها على : مجموعة من العناصر المتشابهة في الخواص.

ب) ترتيبها :

1 . تبدأ من يسار الجدول : بالمجموعات التي اعطيت الأرقام ( 2A ) , ( 1A ) اما في يمين الجدول : فتوجد المجموعات التي اعطيت الأرقام : ( 3A ) ( 6A ) , ( 7A ) , ( 5A ) , ( 4A ) , بالاضافة للمجموعة الصفيرية ( ٠ ) التي تحتوي على الغازات الخاملة .

٢ . اعتبارا من الدورة الرابعة : يفصل بين المجموعات التي تقع في يسار الجدول والمجموعات التي تقع في يمين الجدول مجموعة من العناصر تعرف بالعناصر الانتقالية وهي تشمل المجموعات الرأسية التالية : ( ٨ ) ، ( ٧B ) ، ( ٦B ) ، ( ٥B ) ، ( ٤B ) ، ( ٣B ) .

٣ . المجموعة الثامنة : تتكون من ثلاثة أعمدة من العناصر .

4 . يلي المجموعة الثامنة مجموعتي ( 2B ) , ( 1B ) .

### ج ) رقم المجموعة:

يدل على عدد الالكترونات التي تشغل مستوى الطاقة الخارجى.

### تدرج خواص العناصر فى المجموعات :



خواص عناصر كل مجموعة تتدرج من اعلى المجموعة الى اسفلها.

مثال: عناصر المجموعة (1A) في يسار الجدول : تتضمن على عناصر الاقلاء ، وهي تشترك في الاتي :

- عناصر فلزية . - أحادية التكافؤ.

الصفة الفلزية : تزداد بالتدرج من اعلى المجموعة إلى اسفلها.

ف نجد ان عنصر السيزيوم (Cs) اكبرها في الصفة الفلزية، بينما عنصر الليثيوم (Li) اقلها في تلك الصفة. أما عنصر الفرانسيوم (Fr) فهو مشع.

#### الصفة الفلزية

ليثيوم	Li
صوديوم	Na
بوتاسيوم	K
روبيديوم	Rb
سيزيوم	Cs
فرانسيوم	Fr

#### 2-الدورات الأفقية :

عددها سبعة دورات افقية في الجدول وتتميز بان رقم الدورة يعبر عن : عدد مستويات الطاقة في ذرة العنصر ويأخذ الأرقام من (1 → 7).

فمثلا : تبدأ الدورة الثانية بملئ مستوى الطاقة الثاني ، والدورة الثالثة بملئ مستوى الطاقة الثالث وهكذا تبدأ كل دورة بملئ مستوى طاقة جديد بالإلكترونات.

#### تدرج خواص العناصر في الدورات :

تتدرج خواص العناصر في كل دورة من يسار الجدول الي يمينه بزيادة العدد الذري ولنأخذ مثال الصفة الفلزية .

#### تدرج الصفة الفلزية في الدورات :

عناصر الدورة الواحدة تبدأ من يسار الجدول عناصر فلزية وبزيادة العدد الذري تقل الصفة الفلزية وتزداد الصفة اللافلزية .

لذا نجد عناصر يمين الجدول عناصر لا فلزية .

مثال : عناصر الدورة الثالثة:

(1A)	(2A)	(3A)	(4A)	(5A)	(6A)	(7A)	(0)
<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg	<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar

عناصر فلزية

عناصر لا فلزية

تزداد الصفة اللافلزية وتقل الصفة الفلزية بزيادة العدد الذري في هذا الاتجاه (من يسار الجدول الى يمينه).

فرق الدورة : يعبر عن عدد مستويات الطاقة في ذرة العنصر ورقم المجموعة يعبر عن عدد الإلكترونات في مستوى الطاقة الخارجي لذرة العنصر.

والجدوال التالي يوضح بعض الامثلة:

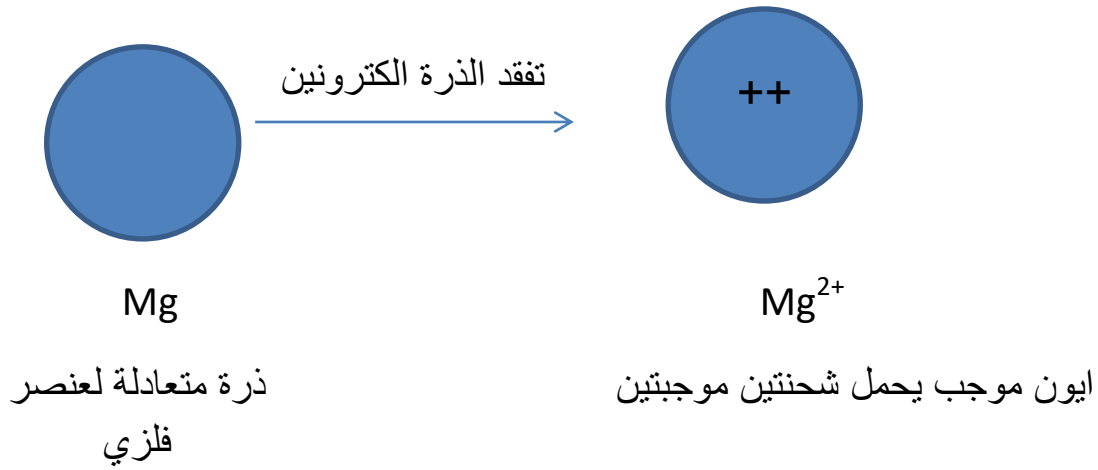
اسم العنصر	رقم الدورة	عدد مستويات الطاقة	رقم المجموعة	عدد الإلكترونات في مستوى الطاقة الخارجي للذرة
ليثيوم (Li)	٢	٢	١	١
كربون (C)	٢	٢	٤	٤
اكسجين (O)	٢	٢	٦	٦
صوديوم (Na)	٣	٣	١	١
الومنيوم (Al)	٣	٣	٣	٣
كالسيوم (Ca)	٤	٤	٢	٢

### الروابط الكيميائية

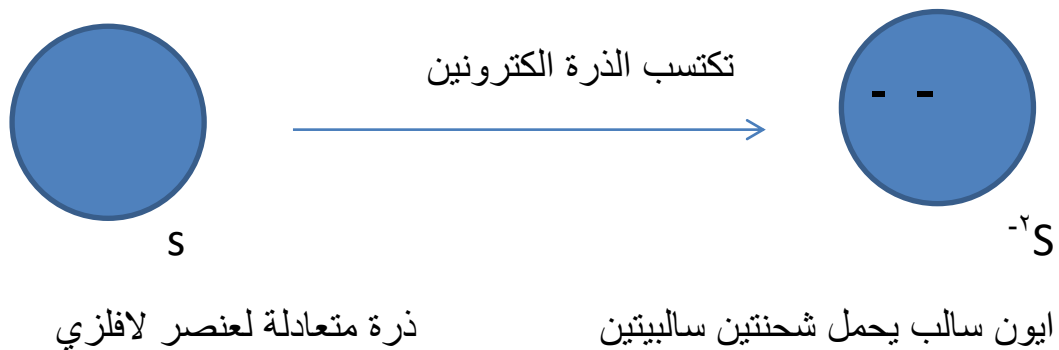
اولا: الرابطة الأيونية :

• يحدث الارتباط الأيوني كالآتي:

١. تفقد احدى ذرات العنصر الفلزي الكترونا او اكثر : من مستوى طاقتها الخارجي لكي تصل إلى التركيب الالكتروني لأقرب غاز خامل الذي يسبق العنصر في الترتيب في الجدول الدوري . وبذلك تتحول ذرة العنصر الفلزي الى ايون موجب.



٢. تجذب احدى ذرات العنصر اللافلزي هذه الإلكترونات: ويتم اضافتها الي مستوي طاقتها الخارجي لكي تصل ايضا الى التركيب الالكتروني لاقرب غاز خامل الذي يلي العنصر في الترتيب في الجدول الدوري . وبذلك تتحول ذرة العنصر اللافلزي الى ايون سالب.



٣. يحدث تجاذب بين الأيون الموجب والأيون السالب: حيث يتم الارتباط الأيوني بينهما لتكوين جزئ المركب.

امثلة:

١- الارتباط بين ذرة لعنصر الصوديوم وذرة لعنصر الكلور لتكوين جزئ مركب كلوريد الصوديوم

- الصوديوم <sup>١١</sup>: من عناصر المجموعة (1-A)

- عدده الذري : (١١) وتوزيعه الإلكتروني : (٢.٨.١).

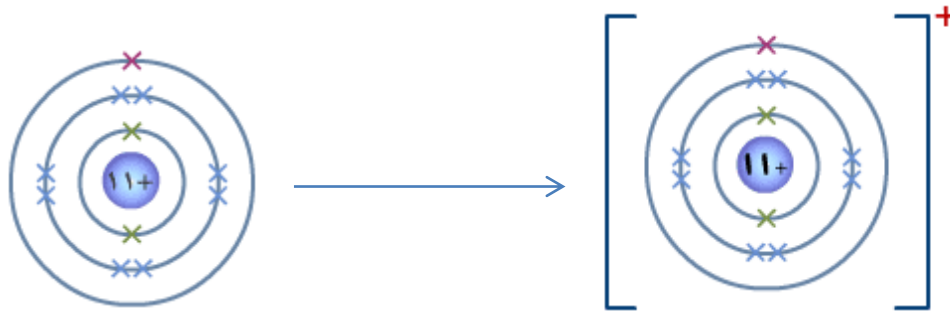
اي يشتمل على الكترونين في مستوى الطاقة الاول (K) ،

وثمانية الكترونات في مستوى الطاقة الثاني (L) .

و الكترون واحد في مستوى طاقته الأخير (M) .

ولكي يصل الصوديوم إلى التركيب الالكتروني الثابت لا قرب غاز حامل وهو النيون<sup>(١٠)</sup>.

فانه يفقد إلكترونا من مستوى طاقته الاخير ويصبح أيونا موجبا ( $\text{Na}^+$ )



ذرة صوديوم متعادلة

(ايون صوديوم موجب الشحنة)

ياخذ التركيب الالكتروني الثابت لا قرب غاز حامل (النيون)

- الكلور<sup>١٧</sup> : من عناصر المجموعة (A - 7).

- عدده الذري : (١٧) وتوزيعه الالكتروني : (2.8.7)

اي يشتمل على : الكترونين في مستوى الطاقة الأول (K).

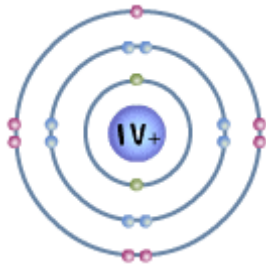
وثمانية الكترونات في مستوى الطاقة الثاني (L).

وسبعة إلكترونا في مستوى الطاقة الثالث والأخير (M).

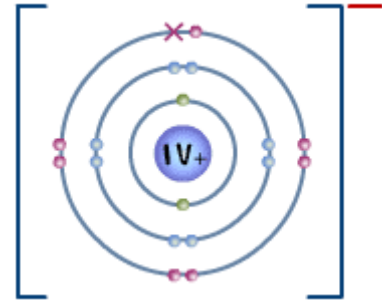
ولكي يصل الكلور الى التركيب الالكتروني الثابت لا قرب غاز حامل وهو الأرجون

<sup>(١٨)</sup> فانه يكتسب الكترونا ويضيفه الى مستوى طاقته الاخير (M) ويصبح ابونا

سالبا ( $\text{Cl}^-$ ).



ذرة كلور متعادلة



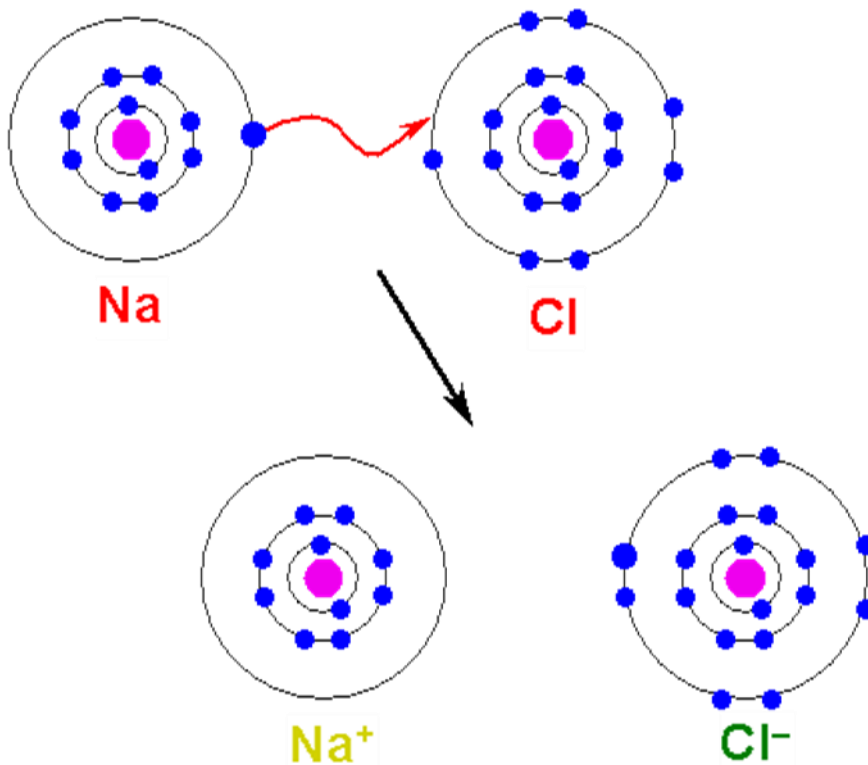
(ايون كلوريد سالب الشحنة ياخذ التركيب)

ياخذ التركيب الالكتروني الثابت لا قرب غاز

خامل ( الارجون )

عند ارتباط ذرة الصوديوم مع ذرة الكلور :

- تفقد ذرة الصوديوم : الكترونا لتكون ايون الصوديوم الموجب.
- تكتسب ذرة الكلور : هذا الالكترون لتكمل عدد الالكترونات في مستوي طاقتها الخارجي إلى (٨) الكترونات وتصبح ايونا سالبا
- ويحدث تجاذب كهربائي بين ايون الصوديوم الموجب وايون الكلوريد السالب مكونا الارتباط الايوني (كما هو موضح في هذا الشكل).



## شكل يوضح كيفية ارتباط ذرة الصوديوم مع ذرة الكلور

٢- ارتباط ذرة العنصر الماغنسيوم مع ذرة لعنصر الأكسجين لتكوين جزئ مركب اكسيد الماغنسيوم :

عند اتحاد ذرة ماغنسيوم من عناصر المجموعة (2-A) مع ذرة اكسجين من عناصر المجموعة (6 - A) لتكوين جزي اكسيد ماغنسيوم يحدث الاتي:

أ- تفقد ذرة الماغنسيوم الكترونين :  
من مستوى طاقتها الأخير ، لتكون ايون الماغنسيوم الموجب.



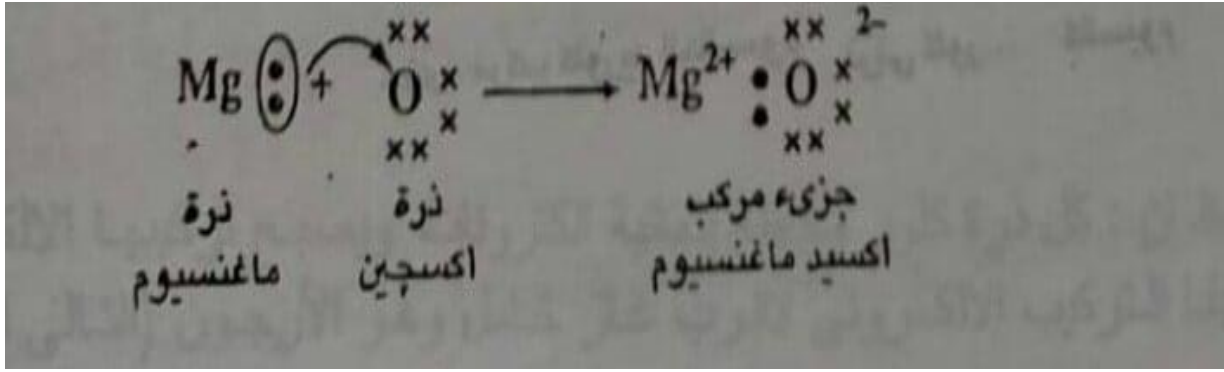
وبذلك يأخذ الماغنسيوم التركيب الالكتروني الثابت لاقرب غاز حامل وهو النيون (Ne).

ت) تكتسب ذرة الأكسجين الكترونين :  
في مستوى طاقتها الأخير لتكون ايون الأكسجين السالب .



وبذلك تصل للتركيب الالكتروني الثابت لاقرب غاز حامل وهو النيون (Ne) أيضاً.

ث) يحدث تجاذب كهربى بين ايون الماغنسيوم الموجب وايون الأكسجين السالب مكونا اكسيد الماغنسيوم (MgO).  
ويمكن تمثيل التفاعل كالاتي:



٣- ارتباط العنصر الكالسيوم مع ذرتين لعنصر الكلور لتكوين جزء مركب كلوريد كالسيوم :

عند اتحاد عنصر الكالسيوم من عناصر المجموعة (2-A) مع عنصر الكلور من عناصر المجموعة (7-A) يحدث اتحاد لذرتي كلور مع ذرة واحدة من الكالسيوم على النحو التالي :

أ. **تفقد ذرة الكالسيوم التركيب الإلكتروني :** من مستوى طاقتها الخارجي لتصبح ايون الكالسيوم الموجب.

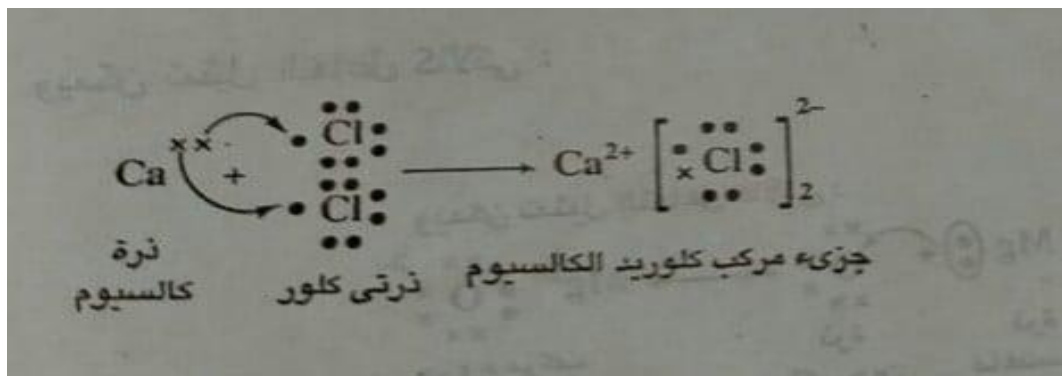


وبذلك يأخذ الكالسيوم التركيب الإلكتروني لاقرب غاز خامل وهو الأرجون (Ar).

ب. تكتسب ذرتي الكلور الإلكترونين لتصبحا ايوني كلوريد سالب ويأخذ ايون الكلوريد التركيب لاقرب غاز خامل وهو الأرجون ايضا.



ت. يحدث تجاذب كهربائي بين ايون الكالسيوم الموجب وايوني الكلوريد السالب فيحدث الارتباط الأيوني ويتكون كلوريد الكالسيوم . ويمكن تمثيل التفاعل كالاتي :



ثانياً: الرابطة التساهمية . :

- هذا النوع من الارتباط ( ينشأ غالبا بين ذرات العناصر اللافلزية ) حيث تشارك الذرة بالكثرون أو أكثر مع الكثرون أو أكثر من الكثرونات الذرة الأخرى مكونة رابطة أو أكثر من الروابط التساهمية .
- عدد الالكثرونات في مستوى الطاقة الخارجي لكل من الذرتين : يصبح مكتملا ومشابها للمستوى الخارجي لأقرب غاز خامل (الذي يلي كلا منهما في الترتيب في الجدول الدوري ) .
- تختلف الرابطة التساهمية عن الرابطة الأيونية في الاتى :
  - ١ . لها وجود مادي .
  - ٢ . لاتفقد أى ذرة من الذرتين المرتبطتين أى الكثرون من الكثروناتها فقدت تماما . بل تشارك كل منهما بالكثرون أو أكثر .
  - ٣ . تنشأ بين ذرتين لعنصرين لافلزين (غالبا) او ذرتين لعنصر واحد لا فلزي .

### أنواع الروابط التساهمية :

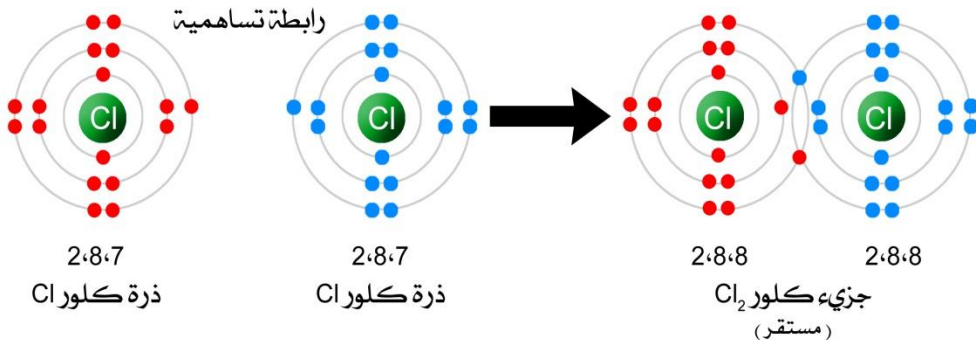
أ . الرابطة التساهمية الأحادية :

ترتبط فيها الذرة مع ذرة أخرى برابطة تساهمية واحدة : عبارة عن زوج من الالكثرونات تساهم فيه كل ذرة بالكثرون واحد :

أمثلة :

١ . ارتباط ذرتي كلور لتكوين جزي لعنصر الكلور :

تشارك كل ذرة من ذرتي الكلور بالكثرون واحد لتكون الرابطة الأحادية بينهما .

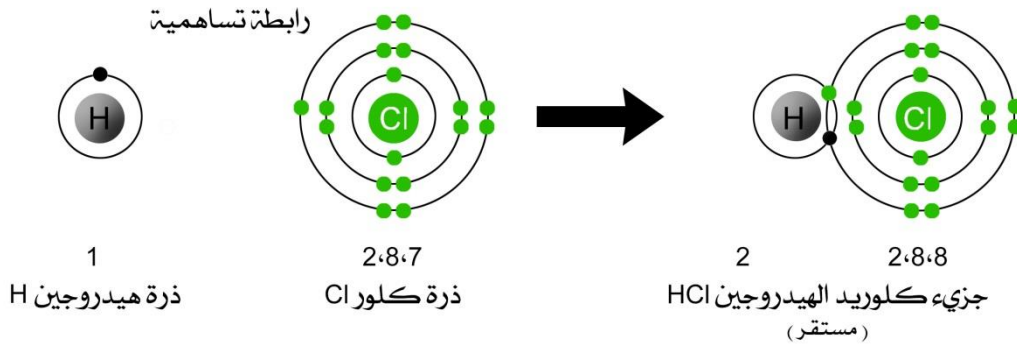




يلاحظ أن : كل ذرة كلور محاطة بثمانية الكترونات ويصبح تركيبها الالكتروني مطابقا للتركيب الالكتروني لاقرب غاز خامل وهو الأرجون (التالي لعنصر الكلور في الجدول الدوري). ويمكن تمثيل الرابطة الاحادية بين ذرتين بخط (Cl-Cl).

## ٢. ارتباط ذرة هيدروجين مع ذرة كلور لتكوين جزي كلوريد الهيدروجين:

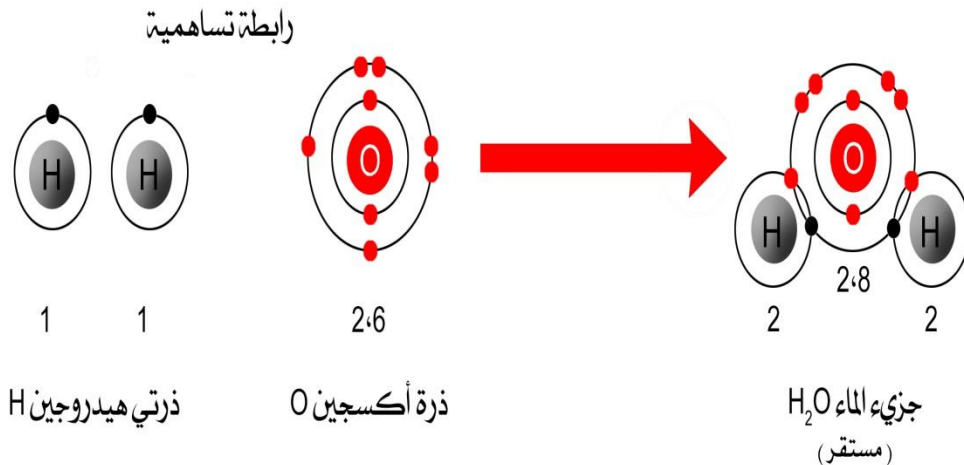
يحدث الارتباط بزواج من الالكترونات تشارك فيه كل ذرة بالكترون وتكون رابطة تساهمية احادية.



يلاحظ أن : ذرة الهيدروجين اصبحت محاطة بالكترونين وبذلك تصل التركيب الالكتروني لاقرب غاز خامل وهو الهيليوم ، كما تحاط ذرة الكلور بثمانية الكترونات وبذلك تصل للتركيب الالكتروني لاقرب غاز خامل وهو الأرجون .

## • ارتباط ذرة عنصر برابطتين تساهميتين أحاديتين :

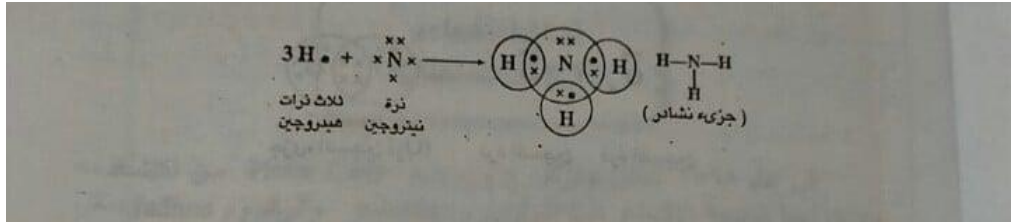
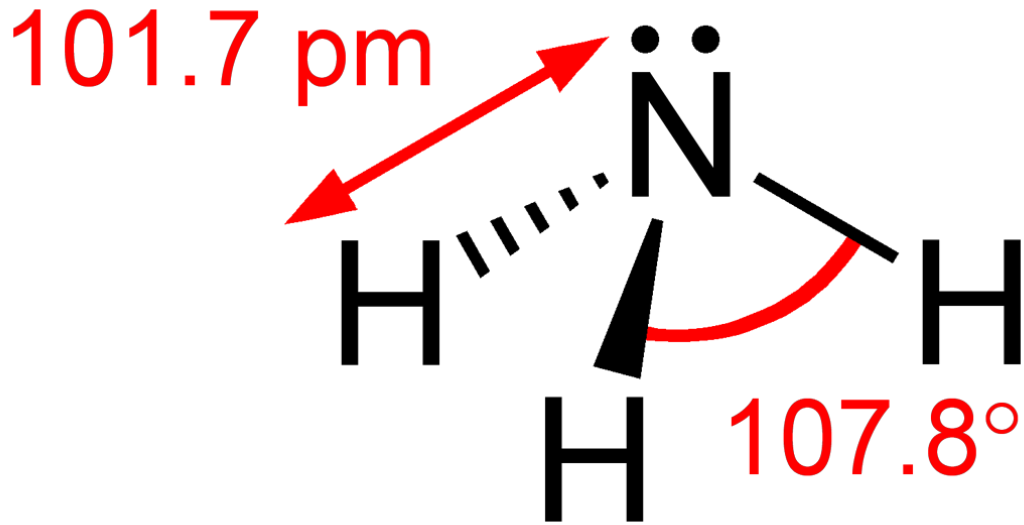
مثال : تكوين جزي الماء : وفيه تكون ذرة الأكسجين رابطتين تساهميتين أحاديتين مع ذرتي هيدروجين. وبذلك تكون ذرة الأكسجين ثنائية التكافؤ.



- ارتباط ذرة عنصر بثلاث روابط تساهمية احادية مع ثلاث ذرات اخرى (لعنصر آخر):

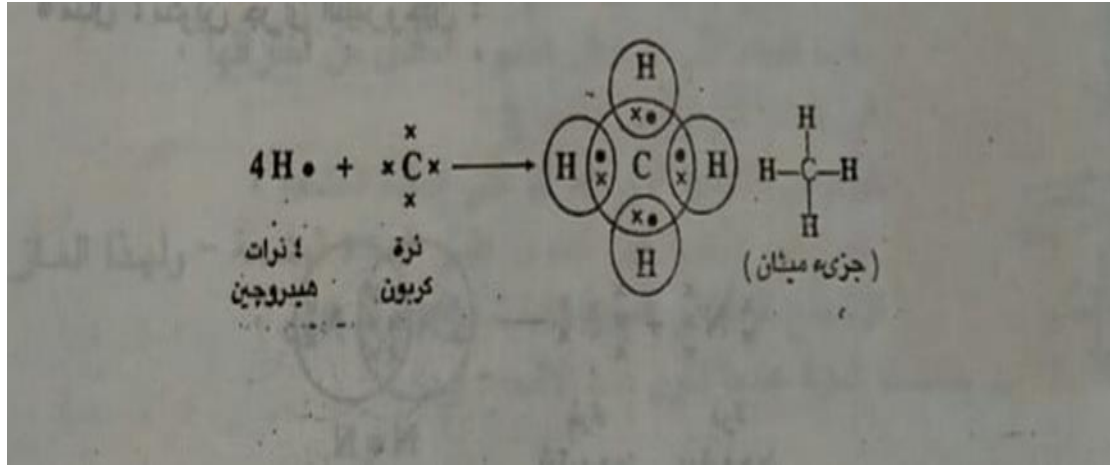
مثال : تكوين جزي النشادر: وفيه تكون ذرة النيتروجين ثلاثة روابط تساهمية مع ثلاثة ذرات هيدروجين .

وبذلك تكون ذرة النيتروجين في النشادر ثلاثية التكافؤ كالآتي:



- ارتباط ذرة عنصر بأربعة روابط تساهمية احادية مع اربع ذرات اخرى لعنصر اخر:

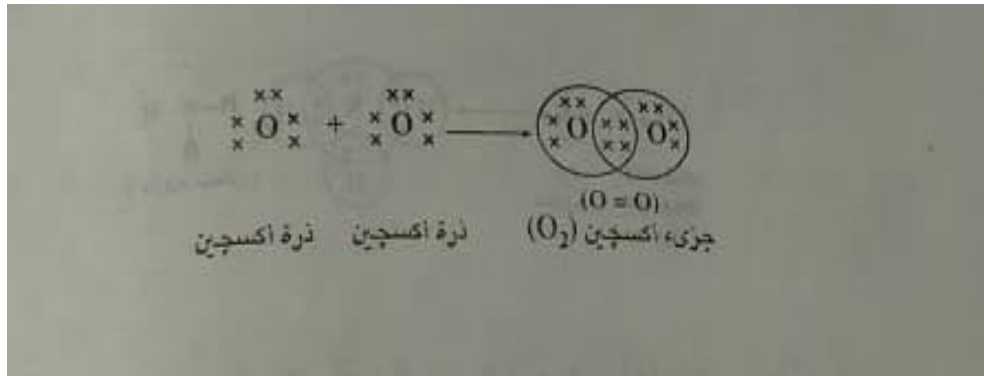
مثال : تكوين جزئ الميثان : وفيه تكون ذرة الكربون اربعة روابط تساهمية مع اربعة ذرات هيدروجين . وبذلك تكون ذرة الكربون في الميثان رباعية التكافؤ.



### الرابطية التساهمية الثانية "المزدوجة":

وفيها تشارك كل ذرة من الذرتين بالكترونين ، وبذلك تتكون رابطية تساهمية ثنائية (مزدوجة) بين الذرتين ويرمز لها بالرمز (=).

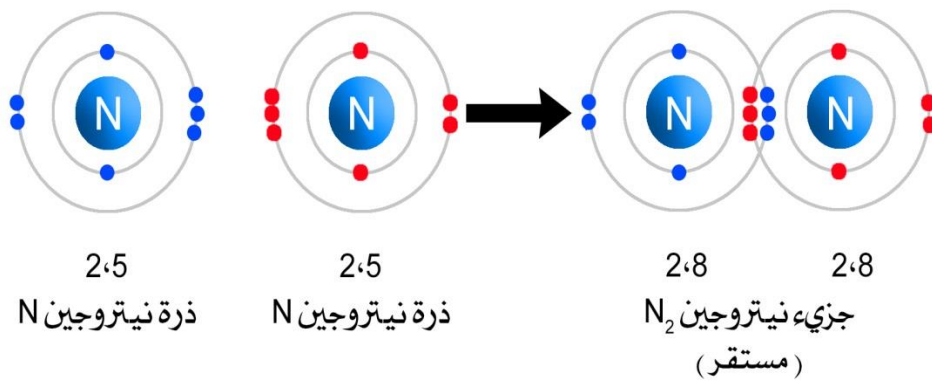
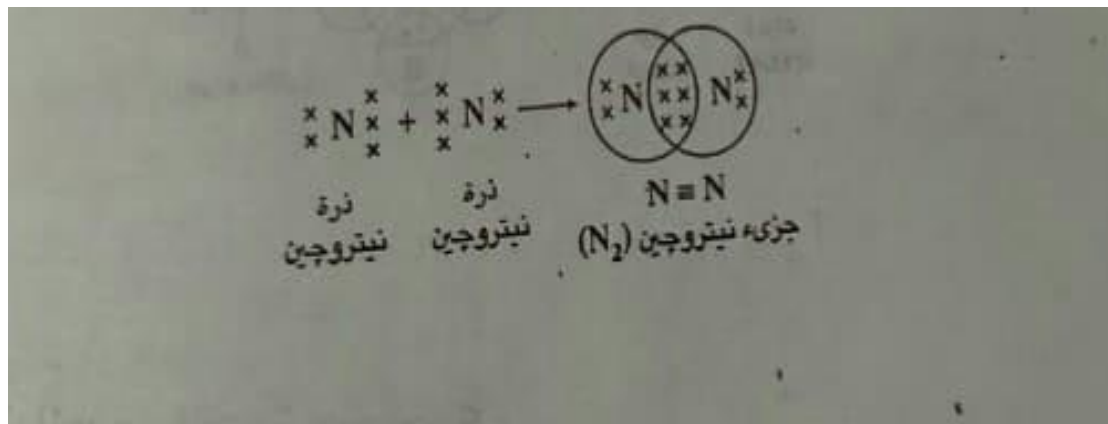
مثال : تكوين جزيء الأكسجين :



### الرابطية التساهمية الثلاثية:

وفيها تشارك كل ذرة من الذرتين بثلاثة الكترونيات ، وبذلك تكون ثلاث روابط أحادية تساهمية بين الذرتين ويرمز لها بالرمز (=) وتسمى هذه الرابطية بالرابطية التساهمية الثلاثية .

مثال : تكوين جزيء النيتروجين :



## النشاط الإشعاعي RADIOACTIVITY

في عام ١٨٩٨، تمكن بيريوري و زوجته Pierre Curie من اكتشاف مادتين لهما خاصية الاشعاع هما البولونيوم polonium والراديوم radium .

ولقد ادت تجاربهما الى فصل هذين العنصرين في حالة نقية تقريبا واعتبرت هذه التجارب نواة لعلم جديد يعرف حاليا بالنشاط الاشعاعي وتتلى خواص الأشعة المنبعثة من عينة للراديوم فيما يلي :

١. تؤثر في الغازات فتجعلها موصلة للتيار الكهربائي .
٢. تؤثر على بعض المواد مثل كبريتيد الزنك وتنجستات الكالسيوم وتسبب اضاءتها .
٣. تؤثر على اللوحة الفوتوغرافية مثل الضوء المادي .
٤. تنفذ خلال طبقات المادة التي لا يتمكن الضوء العادي من اختراقها .
٥. تنتج حرارة في المادة التي تمتص الاشعاع .
٦. تنتج غاز الهليوم في الأنبوبة التي تحتوي على المادة المشعة .
٧. تنتج غاز الرادون في الأنبوبة التي تحتوي على المادة المشعة - ولهذا الغاز القدرة على الاشعاع باركا في النهاية مادة شبيهة بالرصاص .
٨. تقتل الكائنات الحية عندما تكون شدة الإشعاع قوية .

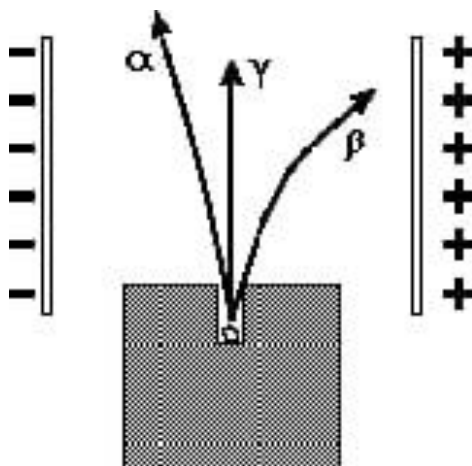
ويعتبر عنصر اليورانيوم من العناصر التي لها قدرة على انبعاث اشعاع يحدث الظواهر السابقة ، وكذلك أملاح اليورانيوم المختلفة .

والنشاط الاشعاعي لا يتوقف على درجة الحرارة أو مصدر المادة وطريقة الحصول عليها ، ويعرف انبعاث الاشعاع من هذا النوع باسم ظاهرة النشاط الاشعاعي . وقد تم اكتشاف اكثر من أربعين عنصرا وكلها سواء في الحالة النقية او في صورة مركبات تشع اشعاعا مميزا بطريقة ذاتية دون اى تأثير من مؤثر خارجي واثناء دراسة قوة نفاذ penetrating power انواع الاشعاع المنبثة من العناصر ذات النشاط الاشعاعي الطبيعي توصيل وذر فورد في عام ١٨٩٩ Rutherford الى تقسيم انواع الاشعاع الى قسمين نطلق عليهما أشعة الفا Rutherford alpha الى تقسيم انواع الاشعاع الى قسمين نطلق عليهما أشعة بيتا Beta rays •

وبعد ذلك اضافة بيركوري P.CURE أن بعض الأشعة المنبعثة لا تنحرف تحت تأثير مجال مغناطيسي وثبت بعد ذلك أن لهذه الاشعة ( التي اشار اليها بيركوري ) قوة نفاذ كبيرة جدا ومميت بأشعة جاما ، ويمكن القول بطريق تقريبية انها ذات قوة نفاذ تساوى من ١٠ الى ١٠٠ مرة قدر قوة نفاذ اشعة بيتا التي تساوى ١٠٠ مرة قدر قوة نفاذ اشعة الفا .

ويمكن تمييز انواع الاشعاع الثلاثة المذكورة بطريقة سهلة وذلك بملاحظة ما يطرا عليها من تغيير تحت تأثير مجال مغناطيسي : لا تتأثر اشعة جاما وتنحرف الشحنة بيتا في اتجاه يدل على انها تحمل شحنة سالبة) بينما تتمرن اشعة الفا في اتجاه مضاد لاتجاه الشحنة بيتا يدل على شحنتها الموجبة .

وللأشعة الثلاثة القدرة على أحداث تأين في الهواء بدرجات مختلفة ، ومن هذه الوجهة يعتبر اشعة الفا اكثرها تأثيرا اذ تبلغ قوتها حوالى ١٠٠ مرة قدر اشعة جاما في أحداث التأين الغازي



والجدول التالي يوضح الفروق بين اشعة الفا وبيتا وجاما .

اشعة جاما Gamma rays	اشعة بيتا Beta rays	أشعة الفا Alpha rays	
y	B	A	الرمز
أشعة كهرومغناطيسية y	الكترونات سريعة الحركة	نواة ذرة الهليوم	طبيعتها
متعادلة	سالبة (-١)	موجبة (+٢)	الشحنة الكهربائية
لا تسبب تأينا بطريقة مباشرة	قليلة	كبيرة	القدرة على أحداث تأين في الهواء
٣ * ١٠ <sup>١٠</sup> سم/ثانية	٢ * ١٠ <sup>١٠</sup> سم/ثانية	٠.٠١ من سرعة الضوء	السرعة

#### • النشاط الاشعاعي الطبيعي: Natural Radioactivity

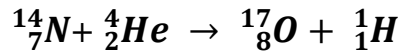
تشع العناصر ذات النشاط الإشعاعي الطبيعي ثلاثة أنواع من الأشعة لو الجسيمات وهي اشعة الفا وبيتا وجاما وتكون النظائر المشعة الطبيعية ذات شحنات نووية مرتفعة كما ان رقم الكتلة فيها كبير ، وتقع معظم العناصر ذات النشاط الاشعاعي في المنطقة ذات الرقم الذري من ( ٨١ إلى ٩٢ )

ويعتبر النشاط الاشعاعي ناتجا من الانحلال الطبيعي للذرات ذات النوايا غير الثابتة ، ولا يتوقف معدل انحلال عنصر ما على درجة الحرارة او الشنط او طريقة الاتحاد الكيميائي ( في احدى مركباته) ويلاحظ أن وزن العنصر ذو النشاط الاشعاعي الذي يتحلل في فترة ما يتوقف فقط على الوزن الذري الذي اخذ في بدء التجربة .

ولقد توصل رذرفورد Rutherford وسودي Soddy لنظرية الانحلال الناتج عن النشاط الاشعاعي radioactive disintegration وجاء فيها ان ذرات العناصر ذات النشاط الاشعاعي على عكس العناصر تتحلل ذاتيا ويصعب هذا الانحلال خروج اشعة الفا او بيتا وتتكون بذلك ذرات عنصر جديد في خواصه الطبيعية والكيميائية عن العنصر الأول ، وقد يكون العنصر الجديد(الثاني) غير ثابت التركيب فيشع بدوره جسيمات الفا او بيتا فيتكون عنصر ثالث وهكذا .

#### • التحولات النووية : Nuclear Transmutations

في عام ١٩١٩ قلم رزرفورد بأول محاولة ناجحة لتحويل نواة عنصر الى نواة عنصر آخر وتتلخص العملية التي أجراها في إمرار اشعة الفا السريعة في غاز الأزوت فنتج عن ذلك بروتونات تشأ عن تصادم جسيمات الفا بنواة الازوت وذلك تبعا لتفاعل توضحه المعادلة التالية :



وقام رذر فورد و شادويك (١٩٢١ - ١٩٢٢) بتجارب مماثلة تشير الى ان جميع العناصر التي تقع بين البورين والبوبوتاسيوم ماعدا الكربون والأكسجين تظهر فيها ظاهرة التحول النووي .

#### الطاقة

هي القدرة على أداء شغل ويوجد نوعان من الطاقة ، طاقة حركية وطاعة كامنة . فالطاقة الحركية هي طاقة الحركة مثل طاعة قنبلة المدفع المنطلقة او الرياح القوية او المياه المتساقطة او الجارية. أما الطاقة الكامنة فهي الطاقة المختزنة او طاقة الوضع فلديناميت له طاقة كامنة وعندما ينفجر تصبح طاقة حركية ، والصخرة المستقرة على قمة جبل لها طاقة كامنه وعندما تسقط من حافة الجبل تصبح طاقتها حركية ، وليس معنى هذا أن الطاقة الكامنة تتحول الى طاقة حركية فقط بل قد تتحول الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة .

#### • تحول الطاقة :

الطاقة لا تفنى ولا تستحدث طبقا لقانون عدم فناء الطاقة الا انه يمكن أن تتحول من نوع الى آخر فمثلا الطاقة الكامنة امام خزان اسوان تتحول الى طاقة حركية وعند مرور الماء خلال التوربينات تنتج الكهرباء وبذلك تتحول الطاقة الحركية الى طاقة كهربائية فاذا استخدمت في الأضاءة تكون طاقة ضوئية واذا استخدمت للتسخين تصبح طاقة حرارية او تصبح طاقة ميكانيكية اذا استخدمت هذه الطاقة الكهربائية لإدارة الآلات .

## • الطاقة الذرية :

ليست كل ذرة مهيأة لتوليد الطاقة والذرات التي تمدنا بالطاقة تسمى باسم الوقود الذري " مثل ذرات اليورانيوم فإذا اطلق نيوترون على نواة ذرة اليورانيوم يؤدي ذلك إلى تفجير النواة وتحويل جزء من الذرة الى طاقة وبإطلاق نيوترونات جديدة تقتحم بدورها ما يجاورها من نوايا اليورانيوم فتحدث بها تفجيرا مماثلا . وهكذا يتسلسل التفجير ويتتابع حتى تصل نسبة النيوترونات حدا معيناً يعقبه انفجار عام في كمية معينة من اليورانيوم - ويتم كل ذلك في جزء ضئيل من الثانية .

وهكذا التفجير الذري له قدرة تدميرية في هذه القنبلة شديدة الفتك وهذه الشدة ليست لقدرتها على القضاء على كل ما يوجد في دائرة قطرها عشرة كيلومترات . ولكن شدتها وقوتها فيما يعقب التفجير من اشعاعات لها قدرة كبيرة على النفاذ، بالإضافة الى مخلفات التفجير الذري المشعة واثارها الخطيرة على الانسان والحيوان النبات . فمن لم يمت من التدمير قد يموت من اثاره او يعيش مريضاً مدة قد تطول الى عدة أسابيع ، وعادة يموت جميع سكان دائرة قطرها ثلاثة كيلومترات وتقل نسبة الوفيات تدريجياً ببعدها المسافة بعد ذلك .

هذا ويصحب التفجير وهج له قدرة ضوئية مائة ضعف قدرة اضاءة الشمس ويصيب هذا الوهج بالعمى الدائم لمن يراه على بعد يقل عن خمسة عشر كيلو مترا من الانفجار ، ويصاب الالبعد عن هذه المسافة بالعمى المؤقت ، كما تتكون كره من نار قطرها نصف كيلومتر تحول كل ما حولها الى رماد ويمتد تأثيرها الحارق مسافة اربعة كيلومترات .



## الحالة الغازية للمادة Gaseous State

توجد المواد المختلفة في حالات ثلاث وهي صلبة Solid وسائلة Liquid وغازية Gaseous فالأرض صلبة والماء سائل والهواء غاز . ولكن من الحقائق المعروفة أن الماء لا يوجد فقط في الحالة السائلة بل يمكن الحصول عليه في حالة صلبة (الثلج) Ice وكالة غازية (بخار الماء) Vapour ويتوقف ذلك على الظروف المحيطة بالمادة ولذلك يفضل استخدام الاصطلاحات مادة في الحالة الغازية ومادة في الحالة السائلة ومادة في الحالة الصلبة .

ولما كانت جميع المواد مكونة من جسيمات صغيرة جدا تسمى الجزيئات molecules فإنه يمكن تصور ان الفوارق بين المواد الصلبة والسائلة والغازية يكون مرتبط بقرى هذه الجزيئات من بعضها البعض وكذلك بقوى الربط بين هذه الجزيئات والتي لابد أن تكون أكبر ما يمكن في الحالة الصلبة واقل ما يمكن في الحالة الغازية .

هذا وتتوقف الخواص الطبيعية للمواد على حالة تجميعها State of aggregation وبالتالي يلزم للتعرف على المواد المختلفة التعرف على خواصها الطبيعية والكيميائية مثل الكثافة ( كتلة وحدة الحجم ) ودرجة الانصهار Melting point ودرجة الغليان Boiling point والصورة البلورية والحرارة النوعية والخواص الضوئية كمعامل الانكسار Refractive index وأثرها على الضوء المستقطب .

ووجد ان حالات المادة التجمعية الثلاث التحقق جمعاء عند بعض المواد فمثلا لا يمكن الحصول على كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  في الحالتين السائلة والغازية والسبب في ذلك يرجع الى ان مادة carbonate.Calcium تتفكك اثناء التسخين الى أكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}$  وثاني اكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  قبل أن تنصهر أو تتبخر كما أن أكسيد الكالسيوم غير طيار عملها، الا انه ن الحية اخرى وتحت ظروف معينة يمكن ان تتواجد ال في آن واحد في الحالتين او حتى في ثلاث حالات . وعموما فإن كل مركب كيميائي او اى مادة بسيطة يأخذ شكلا ولحور

في الحالة الغازية ولخر في الحالة السائلة اما في الحالة الصلبة فقد تظهر المادة الواحدة في شكلين او ثلاثة أشكال أو أكثر (التحور او تغير الشكل Modification) حيث تختلف هذه الأشكال في البناء الداخلي والخواص ويطلق على ظاهرة وجود عدة اشكال للمركب المحروس او المادة البسيطة السم تعدد الاشكال Polymorphism ويتوقف ذلك على درجة الحرارة والضغط . هذا ويسمى الانتقال من شكل البنى اخر في الحالة الصلبة بالتحول المتعدد الأشكال او بالانتقال .

وعموما فالحالات التي توجد عليها المواد النقية هي :

### أ- الحالة الصلبة : The solid state

وهي الحالة الأولى من حالات المادة سواء بلورية Crystalline او غير بلورية non crystalline ومن أهم مميزات المدة الصلبة أن لها شكل محدد وحجم مميز :

## ب- الحالة السائلة : The Liquid state

وهذه هي الحالة الثانية من حالات المادة الا ان السائل يختلف تماما عن الغاز في أن له حجم محدد وليس له شكل معين ويوقف شكل السائل على شكل الإناء الذي يوضع فيه هذا السائل : هذا ويلاحظ أن السائل يشبه الغاز في انه يأخذ شكل الإناء الذي يوضع فيه ولكن هناك فارق عام وهو من الغاز ليس له سطح بالمرّة لما المائل فله سطح يوضع الحجم الذي يشغله ولهذا السطح اهمية كبرى لما له من علاقة بالصفات المميزة للسوائل مثل الجنب السطحي . كذلك يجب الاشارة الى أن المادة في الحالة العائلة أكثر كثافة من المادة في الحالة الغازية .

## ج- الحالة الغازية : The gaseous state

وهي إحدى حالات المادة الثلاث (الصلبة والسائلة والغازية) والتي تتميز بالتجانس في السلوك والبساطة ومن أهم مميزات الغازات لها ليست ذات شكل معين او حجم معين ، صغر كثافتها ولزوجتها وسهولة انتشار جزيئاتها بانتظام في اي فراغ توجد فيه الا أن شكل الغاز وحجمه في الواقع عبارة عن شكل وحجم الزناء الذي يوجد فيه الغازه وتتوقف الحالة التي توجد فيها المادة عادة على درجة الحرارة ، ويمكن القول بوجه عام أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما كان الحال وجود المادة في الحالة الغازية كبيرا ، وكلما انخفضت درجة الحرارة كلما زاد احتمال وجود المادة في الحالة السائلة ثم الصلبة .

## الحالة الغازية : The Gaseous state

تعتمد الحالة الغازية على عوامل ثلاثة مؤثرة هي الضغط (p) والحجم (V) ودرجة الحرارة للغاز (T) وتحكم العلاقة بين هذه العوامل الثلاث قوانين الغازات والتي سوف نتناولها بعد معرفة الخواص العامة للغازات .

## اولا : النوع العامة للغازات General Properties of Gases

تمتاز الغازات بصفات وخواص معينة ادت الى استنتاج نظرية هامة ام بتركيب المادة . وعموما تتلخص الخواص العامة للغازات في النقاط الآتية :

١. جزيئات الغاز في حالة حركة عشوائية مستمرة:

**The arrangement of molecules at any time is random or : disorderly**

وهي في حركتها تتصادم مع بعضها البعض كما تتصادم مع جدار الإناء الذي يحتويها ، هذا ويمكن ادراك أن جزيئات الغاز في حالة حركة مستمرة وعشوائية من خلال دراسة الحركة البراونية Prownian movement فإذا وجهنا كمية من الدخان المتصاعد من شمعة - داخل صندوق جوافيه من الزجاج - بواسطة منفاخ من المطاط ثم تعريض الصندوق لضوء شديد وفحص مكونات الصندوق ميكروسكوبيا فإننا نرى جزيئات ورقائق الكربون ( الدخان) تحرك حركة عشوائية غير منتظمة ومستمرة في جميع الاتجاهات والتي تعرف بالحركة البراونية والتي ترجع الى الظالم الانجليزي براون وهو عالم نبات والذي اكتشف ان حبوب اللقاح المعلقة في الماء تتحرك حركة عشوائية عام ١٨٧٩م، ثم استطاع العالم

الانجليزي وليم راخرى عام ١٨٧٩م. أن يضع تفسيراً للحركة البراونية في السوائل والغازات .

٢. ان ما يساعد جزيئات الغاز على الحركة بحرية تامة هو وجود معاقات بينية كبيرة جدا بين جزيئاتها (الحركة الجزيئية للغازات. ويمكن ملاحظة هذه الحركة عند وضع مخبارا مملوءا بغاز بنشادر  $\text{NH}_3$  فوق مخبار آخر مملوء بغاز كلوريد الهيدروجين  $\text{HCl}$  فتتكون سحب بيضاء عند مؤهة المختارين ثم تنتشر هذه المحب (كلوريد الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ببطء في المخبارين انتشارا متجانسا في كلا الاتجاهين الى اعلى والى اسفل خلال المسافات الجزيئية بين جزيئات كلوريد الهيدروجين وجزيئات النشادر التكوين كلوريد الأمونيوم .

٣. يمكن النظر الى الغاز باعتباره مادة توزع نفسها بانتظام في الفراغ الذي توضع فيه بصرف النظر عن كمية الغاز او حجم الفراغ مادام الأخير يبلغ احنا لا يسمح بحدوث عملية التكثيف **Condensation** الى سائل وتعرف هذه الخاصية بالانتشار **diffusion** . هذا ويلاحظ أن انتشار الغاز في اناء ما يحدث سواء كان الاناء فارغا أو محتويا على كمية من غاز اخرها ولذلك وقال ان الغاز ينتشر في الفراغ أو في غاز اخر (بشرط عدم حدوث تفاعل من الغازات وتكون نتيجة ذلك الحصول على مخلوط متجانس من غازين الى اكثر) بالرغم من اختلاف كل من هذه الغازات في الكثافة وفي خواصها الكيميائية ومما لا شك فيه أن عملية الانتشار هذه تكون اسرع بكثير من عملية الانتشار في حالتي السوائل والمواد الصلبة .

٤. انه يلزم لكي يحدث تغير ملموس في حجم كمية معينة من مادة سائلة او صلبة استخدام ضغط كبير بينما يقل حجم المادة الغازية الى حد كبير عند زيادة الضغط .

٥. تختلف الغازات بدرجة كبيرة عن السوائل والمواد الصلبة في أن بعض خواصها لا تتوقف على طبيعتها الكيميائية ويمكن التعبير عن هذه الخواص بقوانين عامة (قوانين الغازات واهم هذه الخواص القابلية للضغط **compressibility** ويعبر عن هذه الخاصية قانون بويل **Boyle's law** وخاصية التمدد الحراري **Thermal expansibility** ويعبر عنها قانون اشارل **Charles' law** وكذلك للغازات القدرة على التفاعل كيميائيا بنسب حجمية بسيطة ويفسر هذه الظاهرة قانون جاى لوساك **Gay lussac's law** وبشكل اخر فعند دراسة قوانين الغازات فانه يلزم ان تراعي ثلاثة متغيرات هي :

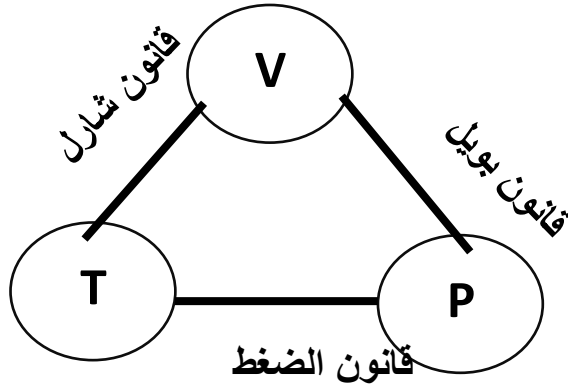
أ- حجم الغاز (V) ب - درجة حرارته (T) ج- الضغط الواقع عليه (P)

ويستلزم ذلك أن نوجد العلاقة بين اثنين من هذه المتغيرات مع تثبيت الثالث كما يلي : -

أ. العلاقة بين حجم كمية معينة من غاز والضغط الواقع عليها عند ثبوت درجة حرارتها يعرف " بقانون بويل " **Boyle's law**

ب. علاقة بين حجم كمية معينة من غاز ودرجة حرارتها عند ثبوت خط الواقع عليها يعرف بقانون شارل Charles' s law  
ت. العلاقة بين ضغط كمية معينة من غاز ودرجة حرارتها ثبوت حجمها يعرف بقانون الضغط Pressure' s law

اما القانون الذي يربط المتغيرات الثلاثة ببعضها فيسمى القانون المقام للغازات . هذا ويطلق على المادة الغازية التي ينطبق عليها قانون بول وقانون شارل وجاى لوساك وقانون الوجدادرو بالغاز الكامل او النموذجي او المثالي Ideal( perfect) gas



#### ١. قانون بويل Boyle' s law

وهو القانون الذي بين العلاقة بين حجم الغاز وضغطه عند ثبوت درجة حرارته وينص القانون على ان الحجم (V) الذي تشغله كمية معينة من غاز ما تتناسب تناسبا عكسيا مع الضغط الواقع عليه (P) عند ثبوت درجة الحرارة "بشرط الا يحدث اي تغيير على التركيب الجزيئي" للغز اثناء العملية بمعنى آخر انه لا يحدث انحلال dissociation او تجمع polymerization في جزيئات الغاز

“The volume of certain amount of gas is inversely proportional to the pressure a constant temperature”

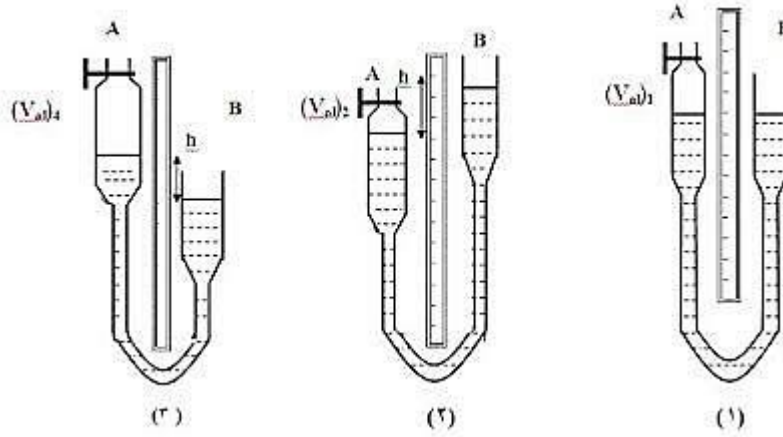
ويعبر عن القانون رياضيا كالآتي :

$$V \propto \frac{1}{P} \text{ عند ثبوت درجة الحرارة } \alpha$$

حيث ح (V) = الحجم ، ض (P) تساوى الضغط وبمعنى آخر يمكن القول بأنه عند ثبوت درجة الحرارة:

يكون حاصل ضرب حجم كتلة معينة من غاز  $x$  ضغطه = مقدار ثابت  $P \times V = \text{Constant}$

ويختلف هذا الثابت باختلاف درجة الحرارة وكالة الغاز وطبيعة الغاز ، ويستخدم لتحقيق هذه العلاقة عمليا الجهاز المسمى بجهاز بويل Boyle والموضح بالشكل التالي :



### جهاز بويل Boyle

ويتركب الجهاز من أنبويتين من الزجاج أ، ب يتصلان بواسطة

أنبوبة من المطاط (ج) . وتحتوي الأنبويتان على كمية من الزئبق محمولتان على قاتم راسي مثبت على قاعدة أفقية ترتكز على ثلاثة مسامير لضبط أفقية القاعدة لكي يصبح القاتم راسيا تماما ، ويلاحظ على الأنبويتين أ، ب الآتي :

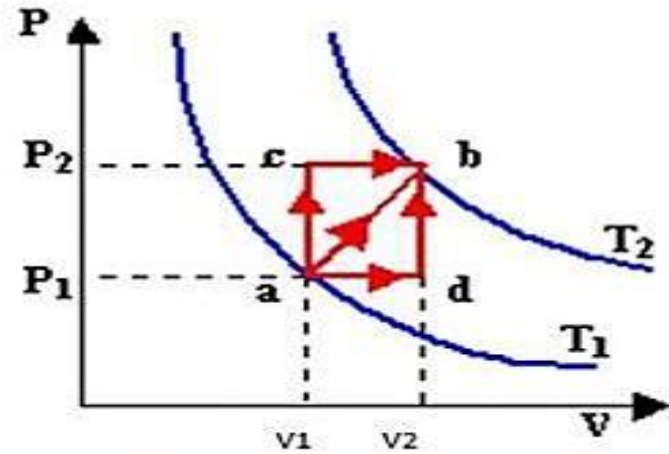
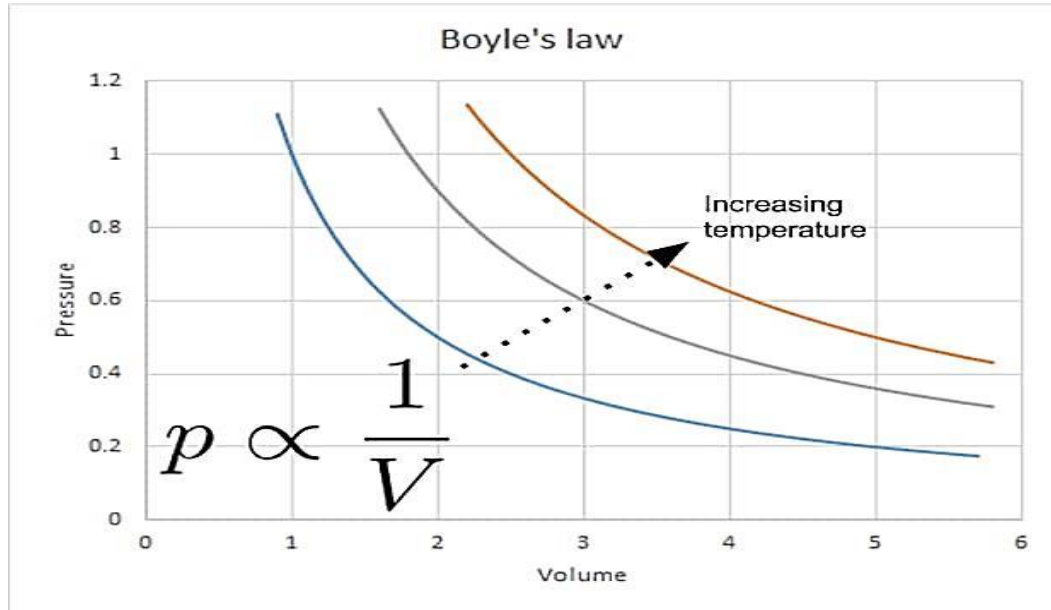
- ١- الأنبوبة (أ) ثابتة ويوجد اعلاها الصنبور (د) وهي مدرجة ويبدأ صفر التدريج من أعلى وبالتالي فهي تشبه سحاحة مقلوبة .
- ٢- الأنبوبة (ب) مفتوحة وقابلة للحركة رأسيا الى أعلى وإلى أسفل امام مسطرة راسية على طول القائم الراسي .

ولتحقيق قانون بويل Boyle's law عمليا تتبع الخطوات التالية :

١. تفتح الصنبور (د) ، فيصبح ضغط الهواء في الأنبويتين مساويا للضغط الجوي ويتخذ الزئبق فيهما مستوى افقيا واحدا، نحرك الأنبوبة (ب) الى أعلى او الى أسفل حتى يصبح سطح الزئبق في الأنبوبة (أ) عند منتصفها تقريبا ويظل سطح الزئبق في الأنبويتين في مستوى افقي واحد وعندئذ نغلق الصنبور (د) وتقيم حجم الهواء المحبوس أعلى سطح الزئبق في الأنبوبة (أ) وليكن (V) . ونقيس الضغط الجوي بواسطة البارومتر فيكون هو ضغط الهواء المحبوس (P) .
٢. تحرك الأنبوبة (ب) الى أعلى فيرتفع سطح الزئبق في الأنبويتين ويصبح سطحه في الأنبوبة (ب) أعلى منه في الأنبوبة (أ) بمقدار المسافة (h<sub>1</sub>) ثم نقيس حجم الهواء المحبوس في الأنبوبة (أ) وليكن (V) ثم نحسب ضغط الهواء المحبوس (P<sub>1</sub>) .

٣. يكرر العمل السابق عدة مرات وتلك بتحريك الأنبوبة (ب) الى اسفل فينخفض مسطح الزئبق في الأنبوبتين ويصبح سطحه في الأنبوبة (ب) منخفضا عنه في الأنبوبة (أ) ، ثم نقس حجم الهواء المحبوس وليكن ( $V_2$ ) وكذلك ضغطه وليكن  $P_2$  ويكرر ذلك عدة مرات .

٤. ترسم خطا بيانيا يوضح العلاقة بين كل من الحجم ( $V$ ) ومقلوب الضغط  $\frac{1}{P}$  فيظهر على شكل خط مستقيم يمر امتداده بنقطة الأصل كما في الشكل



ومن هذه العلاقة يكون حجم مقدار معين من غاز يتناسب تناسبا عكسيا مع ضغطه عند ثبوت درجة حرارته وبالتالي يمكن القول بان :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{constant}$$

وحيث أن ثابت التناسب واحد في الحالتين لأن درجة الحرارة ثابتة .

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

وذلك على اعتبار ان ( $V_1$ ) تساوى حجم كتلة معينة من الغاز عندما يكون الضغط ( $P_1$ ) وان ( $V_2$ ) تساوى حجم نفس الكتلة من نفس الغاز . عندما يتغير الضغط ويصبح  $P_2$  وذلك في نفس درجة الحرارة ، هذا ويتضح فائدة قانون بويل في امكان حساب حجم الغاز تحت ضغط معين اذا عرف حجم الغاز تحت ضغط اخر ..

مثال/ ١ : تشغل كتلة معينة من الغاز حجما قدرة ٢٤٠ مليلتر تحت ضغط ٢٥ ر ٢ : جوى . ما هو التغير الذي يطرا على الحجم عندما يصبح الضغط ٧٥ جوى في نفس الدرجة من الحرارة . وما هو الحجم اذا استعملت كمية من الغاز تساوى ثلاثة أمثال الكمية الأولى وتحت ضغط ٧٥ جوي .

الحل :- اذا كان  $V_1$  هو الحجم عندما يكون الضغط 0.75 فانه تبعا لقانون بويل ..

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{V_1}{240} = \frac{225}{0.75}; V_1 = \frac{240 \times 225}{0.75} = 720 \text{ ml}$$

أي أن الحجم قد زاد بمقدار = ٧٢٠ - ٢٤٠ = ٤٨٠ مل

وبما انه في درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط معين يتناسب حجم الغاز تناسباً طردياً مع كتلته ويتبع ذلك أن ازدياد الكتلة الي ثلاثة امثالها يؤدي الي ازدياد الحجم بنفس النسبة . اي أن الحجم في حالة الكتلة الجديدة وتحت ضغط ٧٥ جوي يساوى ٣ × ٧٢٠ = ٢١٦٠ مليلتر .

ويوضح الجدول التالي العلاقة بين الحجم والضغط في تجربة اجراها بويل :-

الحجم (V)	الضغط (P)	P*V
٤٨	١.٠٠	٤٨.٠
٤٦	١.٠٥	٤٨.٣
٣٨	١.٢٧	٤٨.٣
٣٠	١.٦٢	٤٨.٦
٢٣	٢.١٠	٤٨.٣
١٨	٢.٦٢	٤٨.١
١٥	٣.٢٠	٤٨.٠
١٣	٣.٧٠	٤٨.٦

ويلاحظ من هذا الجدول ان الفرق الضئيل في قيمة  $P \times V$  في التجارب المختلفة يدخل في نطاق خطة التجربة اي ان حاصل ضرب

$$PV = \text{constant}$$

$$P \times V = \text{مقدار ثابت}$$

مثال ٢:- ملئت بالونه بالهواء حتى صار حجمها ١٥٠ سم<sup>٣</sup> في يوم كان فضغط الجوي فيه ٧٦ سم/ زئبق احسب حجم هذه البالونه في اليوم التالي اذا سجل البارومتر نقصنا في الضغط ١ سم/زئبق ويفرض عدم تغير درجة الحرارة .

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$76 \times 150 = (76-1) V_2$$

$$V_2 = \frac{76 \times 150}{75} = 152 \text{ cm}^3$$

حجم البالونه في اليوم التالي = 152 سم<sup>3</sup>

٢- قانون شارل سنة ١٧٨٧ اوجى لوسك منة ١٨٠٢ : - **Charle's law and**

**Gay-Lussac's law**

يصف هذا القانون والذي توصل اليه كل من Charle: ١٧٨٧ و جاي لوساك ( GayLussac ١٨٠٢ ) على حدة - التغيرات في حجم الغاز عند الغير درجة الحرارة وذلك عند ثبوت الضغط وينص القانون على انه اذا ثبت الضغط فان حجم كتلة معينة من الغاز يزداد بمقدار  $\frac{1}{273}$  من حجمه على درجة الصفر المئوي لكل درجة ترتفعها درجة حرارة الغاز .

اي ان قانون شارل وجاي لوماك يعالج التغير في حجم الغاز عند تغير درجة الحرارة وثبوت الضغط .

“At constant pressures, the volume of a certain amount of the gas increases by 1/273 from its volume at 0°C for each rise in its temperature by one degree”

وبمعنى آخر : عند ثبوت الضغط يتناسب حجم ثلة معينة من غاز تناسيا طريا مع درجة حرارته المطلقة .

حيث  $v =$  الحجم ،  $T =$  درجة الحرارة المطلقة  $T \& v$  أي أن

“At constant pressures, the volume of a certain amount of a gas is directly proportional to its absolute temperature”

اي انه تحت الضغط الثابت يتمدد او ينكمش حجم كتلة معينة من اي غاز بنفس الكمية اي بمقدار ثابت يساوي جزء من حجمه في درجة الصفر المئوي اي  $\frac{1}{273}$  من حجمه في درجة الصفر المئوي عند ارتفاع (او انخفاض) درجة حرارته درجة واحدة مئوية .

فاذا كان الحجم الذي يشغله وزن معين من غاز في درجة الصفر المئوي هو  $V_0$  فان الحجم الذي يشغله نفس الوزن في درجة  $t^\circ C$  يساوي  $V_t$  . أي أن حجم كتلة معينة من الغاز في درجة  $t^\circ C$  يساوي الحجم الذي تشغله نفس الكتلة من الغاز في درجة الصفر المئوي مضافا اليه مقدار التمدد الذي طرا نتيجة ارتفاع درجة الحرارة من الصفر المئوي إلى درجة  $t^\circ C$  درجة مئوية . هذا ويلاحظ ان معامل التمدد الحجمي ثابت في جميع الغازات



عندما يكون سلوكها نمونجيا او مثاليا وهو يساوى ٠,٠٠٣٦٦ و لكل درجة واحدة مئوية اى ١/٢٧٣ لكل درجة ولدة مئوية .

اي ان الحجم على درجة حرارة TC يمكن حساب من المعادلة :

$$V_t = V_0 + t \left( \frac{V_0}{273} \right)$$

$$V_t = V_0 \left( \frac{t}{273} + 1 \right) \dots \dots (1)$$

حيث  $V_0$  = الحجم على درجة الصفر المئوى .

$$V_t = \text{الحجم على درجة حرارة } t^{\circ}\text{C}$$

كما ان حجم كتلة معينة من الغاز يقل بمقدار ١/٢٧٣ من حجمه على درجة الصفر المئوي لكل درجة تنخفضها درجة حرارة الغاز درجة واحدة مئوية اى ان الغاز على درجة -٢٧٣° ينعدم حجمه تماما، وهذا على اساس ان الغاز على الدرجة لن يتحول الى مسائل او صلب ودرجة الحرارة - ٢٧٣ هي درجة حرارة الصفر المطلق (درجة الصفر على تدريج كلفن) فاذا كان  $V_1$  هو حجم كتلة معينة من غاز على درجة حرارة  $t_1$  .

و  $V_2$  هو حجم نفس الكتلة من الغاز على درجة حرارة  $t_2$  فانه من المعادلة (١) •

$$V_1 = V_0 \left( \frac{t_1}{273} + 1 \right) \dots \dots \dots (2)$$

$$V_2 = V_0 \left( \frac{t_2}{273} + 1 \right) \dots \dots \dots (3)$$

وبقسمة المعادلة (٢) على (٣) تكون قيمة :

$$\frac{V_1 = V_0 \left( \frac{t_1}{273} + 1 \right)}{V_2 = V_0 \left( \frac{t_2}{273} + 1 \right)} = \frac{\frac{t_2 + 273}{273}}{\frac{t_2 + 273}{273}}$$

وبالاختصار تصبح قيمة :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1 + 273}{t_2 + 273}$$

واذا فرضنا أن هناك مقياسا جديدا للحرارة حيث يكون مقدار الدرجة على هذا المقياس مساويا للدرجة المئوية (اى على المقياس Centigrade degree ولكن يكون الصفر اقل

من الصفر على المقياس المئوي بمقدار ٢٧٣ درجة أى ان الصفر على المقياس يقابل د ٢٧٣ على المقياس المئوي، وبالتالي فإن درجة الحرارة على المقياس الجديد T ويمكن حسابه او معرفتها بإضافة ٢٧٢ الى الدرجات المئوية كالآتي :

$$T=273 + t$$

وتعرف درجات الحرارة على هذا المقياس الجديد بدرجات الحرارة المطلقة Absolute temperatures لان هناك الكثير من الأسباب مؤدى الى الاعتقاد بأن درجة الصفر على المقياس الجديد (المطلق هي قل درجة حرارة يمكن الوصول اليها وهي الدرجة التي عندها يكون حجم قلة معينة من غاز يساوى تقريبا صفر (اى انعدام الحجم) وبالتالي فإنه يمكن الاستفادة من تعريف درجة الحرارة المطلقة والحصول من المعادلة (٤) على المعادلة الآتية :

وحيث ان :

$$\frac{V1}{V2} = \frac{t1}{t2} \dots \dots \dots (5)$$

$$T1=273 +t_1 \text{ (a)}$$

$$T2=273 +t_2 \text{ (b)}$$

$$\frac{V1}{V2} = \frac{t1}{t2}$$

$$\therefore \frac{V1}{V2} = \text{Constant}$$

ويتضح من ذلك ان الحجم الذي يشغله وزن معين من اي غاز نموذجي عند ثبوت الضغط يتناسب طرديا مع الدرجات الحرارة المطلقة .

هذا ويستعمل الرمز. K° أى درجات كلفن Degree Kelvin للدلالة على الدرجة المطلقة وذلك تخليدا الى العالم Lond Kolvin والجدول التالي يبين درجات الحرارة المئوية وما يقابلها على المقياس المطلق وحجم الغاز في درجات الحرارة المختلفة :-

t°C	(V)	(T) (Kelvin)
273	546	546 = T <sub>1</sub>
100	373	373 = T <sub>2</sub>
1	274	274 = T <sub>3</sub>
0	273	273 = T <sub>4</sub>
-1	272	272 = T <sub>5</sub>
-100	173	173 = T <sub>6</sub>
-273	0	0 = T <sub>7</sub>

من هنا يتضح أن :-

$$T_1 = L^{\circ}\text{C} + 273$$

$$T_1 = 273 + 273 = 546 \text{ K}^{\circ}$$

$$T_2 = 273 + 100 = 274 \text{ K}^{\circ}$$

$$T_3 = 273 + 1 = 274 \text{ K}^{\circ}$$

وقد ادت درجة العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة الى استنتاج امرين :

الأول : ان العينة الغازية عند تبريرها الى درجة - ٢٧٣ ° تنكمش بمقدار ٢٧٣ ÷ ٢٧٣ من حجمها في درجة الصفر المئوي او بعبارة أخرى لا يشغل الغاز اى حجم بالمرّة عندما تصل درجة حرارته إلى 273°C -

ويصبح حجم الغاز يساوى صفر الا انه في الحقيقة فان جميع الغازات تتحول الى سوائل الغازات تتحول إلى عوائل ثم الى مواد صلبة قبل هذه الدرجة وبالتالي تصبح غير خاضعة لقوانين الغازات

الثاني : ان الحجم لا يتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المئويه ويشير هذا الى اهمية المقياس المطلق لدرجات الحرارة.

مثال: اذا كان الحجم الذي تشغله كتلة معينة من غاز يساوى ٤٠٠ مليلتر في درجة ١٥ م، ما هي درجة الحرارة التي يصل فيها حجم الغاز الى ٥٠٠ مل علما بان الضغط ثابت في الحالتين •

الحل:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

وحيث أن :-

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1 + 273}{t_2 + 273}$$

$$\frac{400}{500} = \frac{t_5 + 273}{t_2 + 273}$$

حيث :-

$$T_2 + 273 = T_2$$

$$T_2 + 273 = \frac{500 \times 288}{400}$$

$$T_2 + 273 = 360 \text{ K}^{\circ}$$

$$T_2 = 360 - 273 = 87^{\circ} \text{ C}$$

مثال : غاز حجمه في درجة صفر سلتريوس ٥٠ سم<sup>٣</sup> أحسب حجمه عند درجة ٩١ سلتريوس علما بان ضغط الغاز يظل ثابت .

الحل :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

$$\frac{450}{V_2} = \frac{273}{273 + 91}$$

$$V_2 = \frac{450 \times 364}{273} = 600 \text{ cm}^3$$

مثال : نصف لتر من الهيدروجين ثم تسخينه من ١٠ درجة سلتريوس الى ٢٩٣ درجة سلتريوس احسب حجم الغاز بعد تسخينه علما بان ضغط الغاز يظل ثابتاه...

الحل :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

$$\frac{500}{V_2} = \frac{273 + 10}{273 + 293}$$

$$V_2 = \frac{500 \times 566}{283} = 1000 \text{ cm}^3$$

مثال : سخنت كمية من غاز من درجة ٢٧ درجة سيلزيوس الى ١٢٧ درجة سيلزيوم مع ثبوت الضغط فزاد حجمها بمقدار ٥ سم<sup>٣</sup> اوجد حجمها الاصلي عند ٢٧ درجة سيلزيوس .

الحل :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

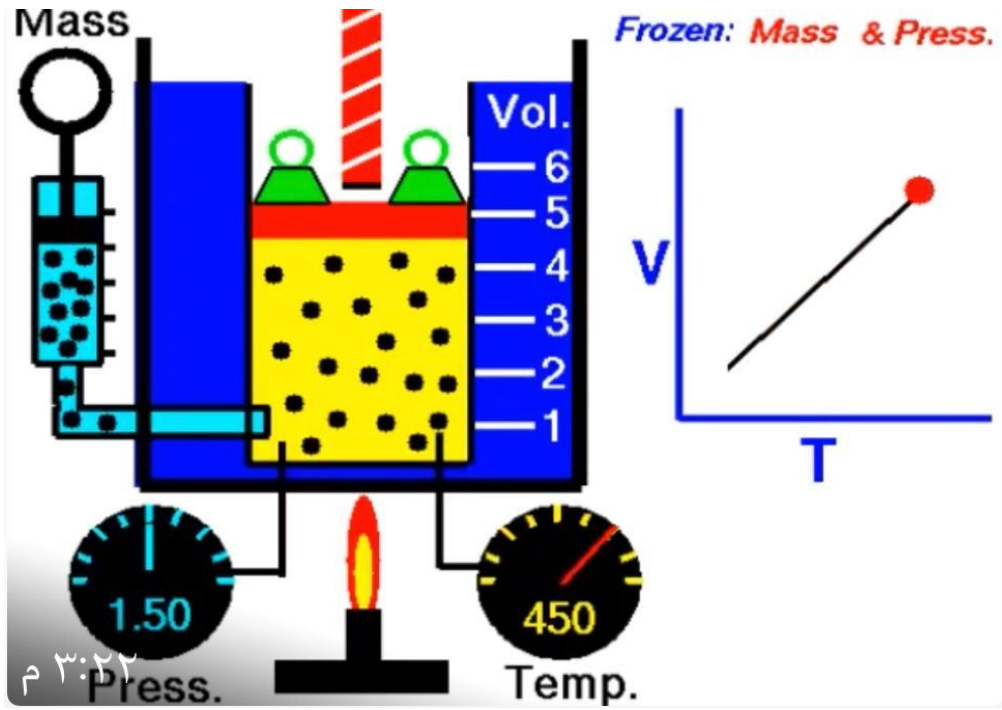
$$\frac{V}{V + 5} = \frac{n + 273}{m + 273} = \frac{300}{400} = \frac{3}{4}$$

$$4V = 3V + 15$$

$$V = 15$$

وهو الحجم الأصلي

ولدراسة العلاقة بين حجم الغاز ودرجة حرارته عمليا عند ثبوت الضغط (قانون شارل) يستخدم الجهاز المبين بالشكل الآتي:



ويتركب هذا الجهاز من أنبوبة زجاجية منتظمة للمقطع وطولها حوالي ٣٠ سم وقطرها حوالي ١ ملليمتر ومغلقه من لطارنيها، وتحتوى هذه الأنبوبة على قطرة من الزئبق تحبس حجما من الهواء داخل الأنبوبة وقد تمثل هذه القطرة بقطرة من حمض الكبريتيك المركز  $H_2SO_4 con.$  وذلك لتجفيف الهواء المحبوس وتثبت الأنبوبة مع ترمومتر على حامل ومن خلفها مضطرة محرجة ، ثم توضع هذه الأنبوبة راسيا وقتها الى اعلى داخل غلاف زجاجي .

ودراسة العلاقة السابقة بين حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط لتبع الخطوات التالية :

١. بعد وضع الأنبوبة السابقة في الغلاف الزجاجي، يملئ هذا الغلاف بجليد مجروش أخذ في الانصهار (درجة حرارته صفر سيلزيوس) ثم ننتظر وقتا مناسباً حتى يكتسب الهواء المحبوس نفس درجة الحرارة ثم نقيس طول عمود الهواء المحبوس حيث يتخذ هذا الطول مقياساً لحجم الهواء عند درجة صفر سيلزيوس وليكن  $V_0$  .
٢. نفرغ الغلاف الزجاجي من الجليد المجروش والماء ثم يمرر في الغلاف بخار ماء درجة حرارته ١٠٠ درجة سيلزيوم من اعلى الى اسفل ثم انتظر وقتاً مناسباً حتى يكتسب الهواء المحبوس نفس درجة الحرارة. ثم نقيس طول عمود الهواء المحبوس ويتخذ هذا المقياس مقياساً لحجم الهواء عند درجة ١٠٠ سيلزيوس وليكن  $V_{100}$  .
٣. يعين معامل التحديد الحجمي ( $\alpha$ ) عند ثبوت الضغط بالتعويض في القانون .

$$\alpha = \frac{V_{100} - V_0}{V_0 \times 100} = \frac{1}{273} = 0.00366$$

ملاحظة: وجد عمليا ان معامل التمدد الحجمي للهواء وجميع الغازات له نفس القيمة ويساوى  $1/273$  لكل درجة عند ثبوت الضغط أى يساوى  $0.00366$  .

#### معامل التمدد الحجمي لغاز عند ثبوت الضغط :

هو الزيادة في وحدة الحجم من الغاز وهي عند صفر درجة سيلزيوس اذا رفعت درجة حرارتها  $1$  درجة سلزيوم وذلك عند ثبوت الضغط .

هذا وتتوقف هذه الزيادة في حجم الغاز عند تسخينه وثبوت الضغط على عاملين هما :

- حجم الغاز الأصلي .
- الارتفاع في درجة الحرارة .

فإذا كان حجم الغاز الأصلي هو  $V_0$  عند صفر درجة سلزيوس ثم رفعت درجة حرارته عدد معين من درجات الحرارة وليكن  $\Delta t$  مع ثبوت الضغط

فإن حجمه يزداد ويصبح  $V_t$  وبذلك يكون حجم الغاز قد ازداد بمقدار  $\Delta V$

$$\Delta V = V_t - V_0 \quad \text{حيث :}$$

وقد ثبت عمليا ان :

- عند ثبوت  $\Delta t$  فإن  $\Delta V \propto V_0$

- عند ثبوت  $V_0$  فإن  $\Delta V \propto \Delta t$

$$\Delta V \propto V_0 \Delta t ::$$

$$\Delta V = V_0 \Delta t \alpha ::$$

وهذا الثابت هو ثابت التناسب

ويسمى معامل التمدد الحجمي للغاز عند ثبوت الضغط والذي يرمز له بالرمز  $\alpha$  .

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta t}$$

$$\Delta V = V_t - V_0 \quad \text{وحيث أن}$$

$$\alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0 \times \Delta t} = \frac{1}{273} = 0.00366$$

ومن هذا القانون نستنتج ان معامل التمدد الحجمي يساوى  $\Delta V$  (التغير اما وذلك اذا كان  $V_0$  = وحدة واحدة من الحجم ،  $\Delta t$  يساوى  $1$  درجة سلزيوس وعلى هذا يمكن تعريف معامل التمدد الحجمي لغاز تحت ضغط ثابت بأنه :

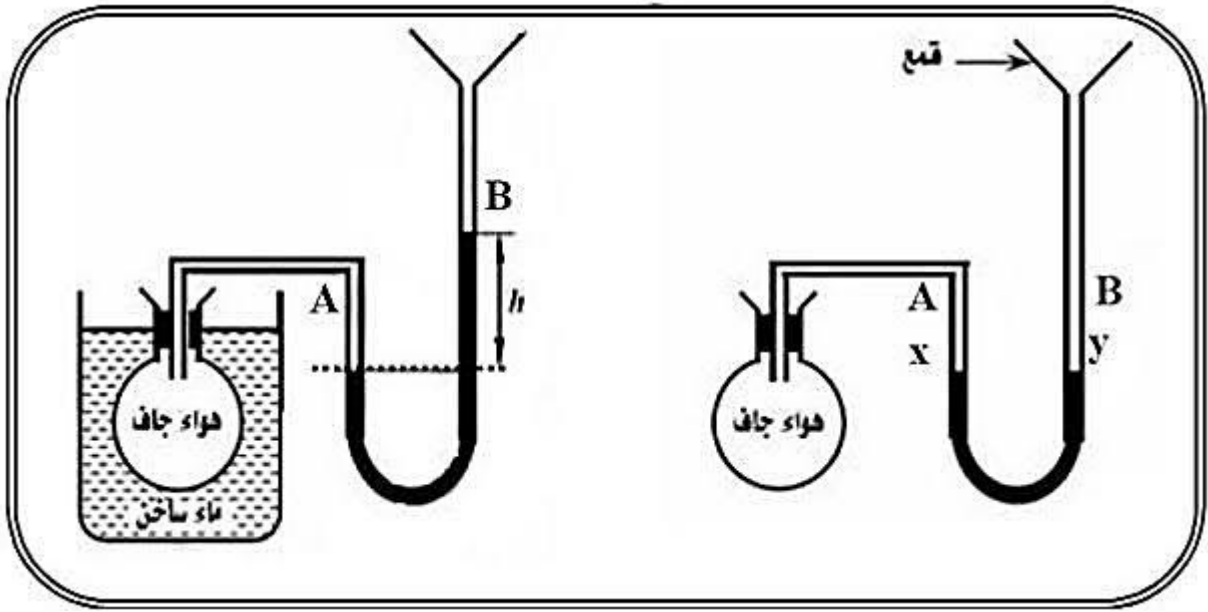
" هو الزيادة في وحدة الحجم من الغاز وهي عند صفر درجة سلزيوس اذا رفعت درجة حرارتها  $1$  درجة سلزيوس وذلك عند ثبوت الضغط ووجد انه يساوى  $1/273 = 0.00366$  .

### ٣- قانون الضغط Pressure's Law

يوضح هذا القانون العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الحجم ، ولبيان هذه العلاقة تجري تجربة مماثلة لتلك التي أجراها العالم الفرنسي J Charles عام ١٧٨٧م كالآتي:

١. تحضر دورقا زجاجيا مركب عليه سداده تنفذ منه أنبوبة ذات شعبتين a & b على كمية من الزئبق في مستوى أفقي ولحد عند العلامة c & d وعندئذ يكون ضغط الهواء المحبوس في الدورق مساويا للضغط الجوي ثم نقيس درجة حرارة الهواء ولتكن مع سيلزيوس

٢. نغمر الدورق، في حوض به ماء درجة حرارته  $t_1$



فنلاحظ انخفاض سطح الزئبق عن العلاقة (c) وارتفاعه في الفرع الآخر من الأنبوبة .

٣. نصب زئبق من القمع (e) داخل الأنبوبة حتى يعود من الهواء في الدورق الى حجمه الأصلي قبل التسخين وبذلك يكون ضغط الهواء المحبوس من الدورة اكبر من الضغط الجوي بمقدار (h) حيث (h) تساوى فرق الارتفاع بين سطحى الزئبق في فرعي الأنبوبة ذات الشعبين.

٤. تكرر هذا العمل عدة مرات وذلك باستخدام غازات اخرى فتحصل على نفس النتائج اذا سخنت الغازات لنفس العدد من درجات الحرارة وبالتالي لغري أن نستنتج أنه :

أ- عند ثبوت الحجم في اي غاز يزداد ضغط الغاز بارتفاع درجة حرارته  
ب- الضغوط المتساوية من الغازات المختلفة تزداد بمقادير متساوية اذا رفعت درجة حرارة الغازات نفس العدد من درجات الحرارة عند ثبوت الحجم ، وهذا يوضح اثر الحرارة في ضغط الغاز عند ثبوت الحجم.

هذا وقد وجد عمليا أن الزيادة في ضغط الغاز عند ثبوت الحجم يتوقف ايضا على عاملين هما :

(أ) ضغط الغاز الاصلي

(ب) الارتفاع في درجة الحرارة .

فإذا كان ضغط الغاز الاصلي عند درجة صفر سيلزيوس هو  $P_o$ ، ثم رفعت درجة حرارته عددا معيناً من درجات الحرارة وليكن الا مع ثبوت الحجم فإننا نلاحظ أن هذا يؤدي إلى زيادة ضغط الغاز ليصبح  $P_t$  وبذلك يكون ضغط الغاز قد زاد بمقدار  $\Delta P$  حيث :

$$\Delta P = P_o - P_t \text{ التغير في الضغط}$$

وقد ثبت عمليا انه ؟

١- عند ثبوت  $\Delta t$  فن  $\Delta P \propto P_o$

٢- عند ثبوت  $P_o$  فإن  $\Delta P \propto \Delta t$

$$\Delta P \propto P_o \Delta t :$$

$$\Delta P = P_o \Delta t$$

حيث  $(\beta)$  هو ثابت التناسب ويسمى في هذه الحالة معامل زيادة ضغط الغاز عن ثبوت الحجم .

$$\beta = \frac{\Delta P}{P_o \Delta t}$$

وحيث ان  $\Delta P = P_t - P_o$

$$P_t - P_o = \Delta P :$$

$$P_o \Delta t$$

وتكون  $\beta = \Delta P$  اذا كانت  $\Delta t$ ،  $P_o$  تؤول قيمتها الى الوحدة ومن هنا يمكن تعريف : معامل زيادة ضغط الغاز عند ثبوت الحجم بانه :

مقدار الزيادة في وحدة الضغوط من الغاز وهي عند صفر درجة سيلزيوس اذا رفعت درجة حرارتها ١ درجة سيلزنوس وذلك عند ثبوت الحجم .

تعيين معامل زيادة ضغط الغاز عند ثبوت الحجم :

سبق معرفة انه عند ثبوت حجم كمية معينة من الغاز فإن ضغط هذه الكمية يزداد بارتفاع درجة الحرارة كذلك وجد عمليا أن الزيادة في ضغط الغاز تناسب طردياً مع الضغط الاصلي له والارتفاع في درجة حرارته ويعبر عن هذا بالعلاقة :

$$\Delta P = P_o \beta \Delta t$$

حيث  $\beta$  هو ثابت التناسب ويسمى معامل زيادة ضغط الغاز عند ثبوت .



الحجم وبالتالي يمكن حساب قيمة هذا الثابت في من المعادلة :

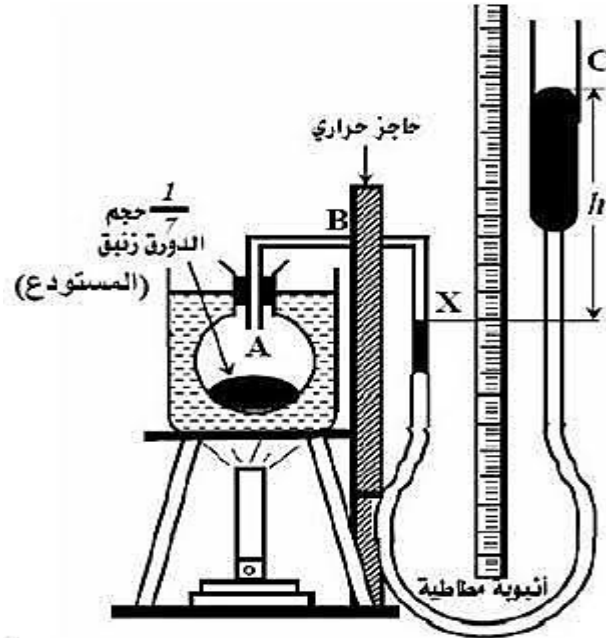
$$\beta = \frac{\Delta P}{P_o \Delta t}$$

- ولما كانت  $P_t - P_o = \Delta P$

$$\beta = \frac{P_t - p_o}{P_o \times \Delta t}$$

ولتعيين معامل زيادة ضغط الغاز عند ثبوت الحجم يستخدم جهاز جولي الموضح بالشكل الاتي :-

ويتركب جهاز جولي من :-



١. انتفاخ زجاجي (a) به هواء جاف وتحتوي على كمية ثابتة من الزئبق حتى يتعادل تمدد الزئبق مع تمدد الانتفاخ فيظل حجم الهواء في الانتفاخ فيظل حجم الهواء في الانتفاخ ثابت في جميع درجات الحرارة .
٢. يتصل هذا الانتفاخ بأنبوبة زجاجية (b) على شكل زاويتين قائمتين ثم يتصل الطرف الآخر بأنبوبة زجاجية (c) قابلة للحركة رأسياً ومثبتة على مسطرة مدرجة .

#### مقياس kelvin لدرجات الحرارة

تعرف درجات الحرارة على مقياس Kelvin Scale بدرجات الحرارة المطلقة Absolute temperature لان هناك من الاسباب ما يؤدي الى الاعتقاد بان درجة الصفر على مقياس Kelvin لدرجة الحرارة هي اقل درجة حراره يمكن الوصول اليها وبعبارة اخرى يكون صفر

Kelvin مقابلاً لدرجة 273- على المقياس المئوي وبالتالي تكون درجات الحرارة المطلقة على مقياس kelvin يمكن الحصول عليها بإضافه 273 الى الدرجات المئويه  
اي ان:

$$T(\text{kelvin})^{\circ} = 273 + t$$

هذا ويستعمل الرمز  $K^{\circ}$  اي درجات Degree kelvin للدلاله على الدرجة المطلقة (T) وذلك تخليدا للعالم Lord kelvin •

كذلك لوحظ انه اذا انطبقت العلاقه السابقه فى درجات الحرارة المنخفضه فانه يتضح ان حجم الغاز الكامل يصبح مساويا صفر عندما تصل درجة الحرارة الي  $^{\circ}C -273$  والتي يقابلها صفر درجة مطلقة اي صفر  $K^{\circ}$  وتعرف هذه بدرجة الصفر المطلق Absolute zero " اي انها الدرجة التى يقابلها درجة حرارة  $^{\circ}C -273$  والتي عندها يكون حجم الغاز مساويا الصفر".

والجدول التالى يوضح العلاقه بين تدرج Kelvin وتدرج سيلزيوس

الدرجة الفهرينهيته	تدرج كلفن	تدرج سيلزيوس	
$212^{\circ}F$	$373^{\circ}K$	$100^{\circ}C$	الغليان
98,6	310	37	درجة حرارة الجسم
77	298	25	درجة حرارة المعمل
32	273	0	التجمد
-46	0	-273	الصفر المطلق

وبمقارنة التدرجيه نلاحظ ما يلى :

١. ان علاقه الصفر على تدرج سيلزيوس وهى درجة انصهار الجليد تحت الظروف المعتادة تقابلها علامه  $^{\circ}K 273$  علي تدرج kelvin ،  $^{\circ}F 32$  •
٢. ان علامه 100 على تدرج سيلزيوس وهى درجة غليان الماء تحت الظروف المعتاده تقابلها علامه  $^{\circ}K 373$  على تدرج kelvin ،  $^{\circ}F 212$  •

اي ان  $T(^{\circ}K)$  وهى درجة الحرارة المطلقة تساوى:

$$273+t^{\circ}C = (^{\circ}K)T \\ = 273 + 100 = 373 K^{\circ}$$

او بمعنى اخر ان درجة الحرارة على تدرج kelvin(T) تساوى درجة الحرارة على تدرج سيلزيوس (t) مضافا اليها 273

وهناك ايضا المقياس الفهرينهيى والموضح ايضا بالشكل السابق بجوار التدرج المنوى وتدرج كلفن . ويلاحظ ان درجة الصفر المنوى (نقطة الثلج او التجمد يقابلها  $^{\circ}32$  م فهرينهيى وان درجة حرارة المعمل  $^{\circ}25$  م يقابلها  $^{\circ}77$  فهرينهيى وان درجة حرارة الجسم  $^{\circ}37$  يقابلها  $^{\circ}98.6$  درجة فهرينهيى وكذا فان نقطة الغليان  $100$  يقابلها  $212$  درجة فهرينهيى.

كذلك يلاحظ ان المسافة الرئيسيه والمتفق عليها بين نقطة الثلج ونقطة البخار (الغليان) يساوى  $212-32 = 180^{\circ}F$

وبذلك يمكن تحويل درجات الحرارة الفهرينهيى الى ما يقابلها على المقياس المنوى والعكس من المعادلات الاتيه :

$$- \text{ (الدرجة بالفيرنهيى-32) } \times \frac{5}{9} = \text{الدرجة المئوية}$$

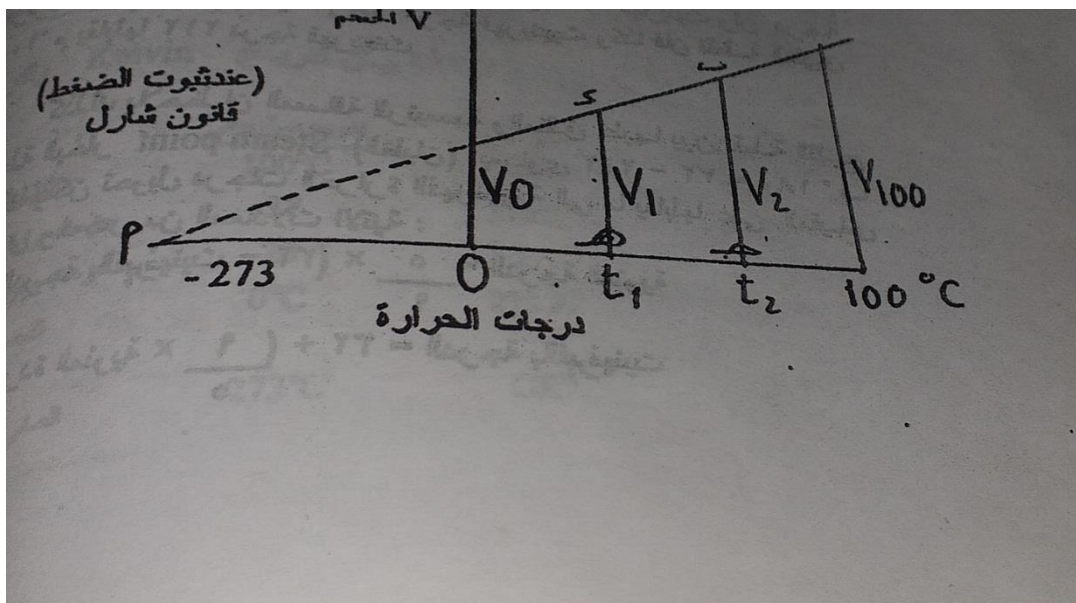
$$- \text{ (الدرجة المئوية } \times \frac{9}{5} \text{ ) } + 32 = \text{الدرجة بالفيرنهيى}$$

٥

كذلك يمكن رسم العلاقة البيانيه بين حجم الغاز ودرجة حرارته وذلك عند ثبوت الضغط قانون شارل ( Shrls Law ) وذلك من خلال الناتج المعروضه فى الجدول التالى .

ضغط الهواء المحبوس	الضغط الجوي سم زئبق	فرق الارتفاع في عمود الزئبق	درجة الحرارة $^{\circ}C$
68,5		-7,5	0
73,5		-2,5	20
76,0	75	0,0	30
78,5		2,5	40
81,0		5	50
83,5		7,5	60
86,0		10,0	70
88,5		12,5	80
91,0		15,0	90
93,5		17,5	100

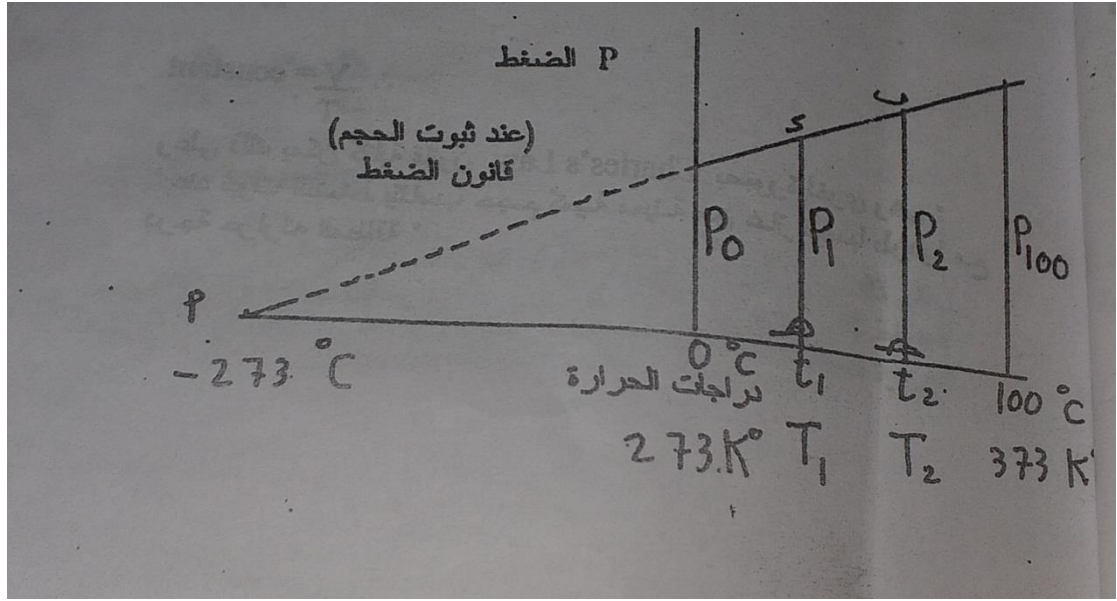
ومن نتائج هذا الجدول رسم العلاقة البيانيه بين درجة الحرارة ممثله على المحور الافقى السينى  $t^{\circ}\text{C}$  وطول عمود الهواء المحبوس الذى يعتبر مقياسا للحجم ممثلا على المحور الراسى (الصادى) كالآتى :



كذلك يمكن الاستعانه بجهاز تعيين معامل زيادة ضغط الغاز السابق شرحه وذلك فى قياس حجم الهواء المحبوس فى درجات الحرارة المختلفه وذلك من خلال الناتج المتحصل عليها فى الجدول التالى :

حجم الهواء المحبوس	درجه الحرارة
20.5	0
22.5	27
23.4	39
24.0	47
24.6	55
25.2	63
28.0	100

ومن نتائج هذا الجدول رسم العلاقة البيانيه بين درجة حرارة الهواء المحبوس  $t^{\circ}\text{C}$  ممثله على الاحداث السينى والضغط p ممثلا على الاحداث الصادى وذلك عند ثبوت الحجم كما يلى :



يتضح من الشكل البياني الاول علاقه بين الحجم ودرجة الحرارة عند ثبوت الضغط ومن الشكل الثانى علاقه بين الضغط ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم انها علاقه خطيه فى كلتا الحالتين اى على شكل خط مستقيم لكنه لا يمر امتداده بنقطة الاصل  $0^{\circ}\text{C}$  وانما يقطع امتداده محور درجة الحرارة عند  $-273^{\circ}\text{C}$  اى انه من الناحيه العمليه ينعدم حجم الغاز عند ثبوت الضغط عند  $-273^{\circ}\text{C}$ ، كذلك يتضح من الشكل الثانى انه ينعدم ضغط الغاز عند ثبوت الحجم عند  $-273^{\circ}\text{C}$  وهذا يستحيل من الناحيه العمليه والمعملية وذلك لتعارضه مع قانون بقاء المادة ولكن ما يحدث فعلا هو ان الغاز يتحول الى سائل ثم الى صلب قبل الوصول الى هذه الدرجة وبالتالي لا يخضع الغاز لقوانين الغازات ولذلك اعتبرت درجة الحرارة  $-273^{\circ}\text{C}$  هي درجة الصفر المطلق اى  $0\text{K}^{\circ}$ .

من هنا يمكن ان يمثل الشكل البياني الاول صورته اخرى لقانون شارل والشكل البياني الثانى صورة اخرى لقانون الضغط ويمكن توضيح ذلك كالآتى:

المثلثات أ ب ج ، أ د هـ متشابهان

$$\therefore \frac{د هـ}{أ هـ} = \frac{ب ج}{أ ج}$$

$$ب ج = V_2 \text{ و } د هـ = V_1 \text{ وحيث أن}$$
$$أ ج = T_2 , \text{ أ هـ} = T_1$$

$$\therefore \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\therefore \frac{V}{T} = \text{constant}$$

وعلى ذلك يمكن كتابة قانون Charles's Law بصورة أخرى وهى :

"عند ثبوت الضغط يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة".

أى أن

قانون شارل  $V \propto T$

ومن الرسم البياني الثانى والذي يمثل العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم (قانون الضغط Pressure's Law) :

المثلثات أ ب ج ، أ د هـ متشابهان :

$$\begin{aligned} \therefore \frac{P_1}{T_1} &= \frac{P_2}{T_2} \\ \text{حيث ان} \\ P_1 &= \text{ب ج} , P_2 = \text{د ه} \\ T_1 &= \text{ا ج} , T_2 = \text{ا د} \\ T_1 &= 273 + t_1 \\ T_2 &= 273 + t_2 \\ \therefore \frac{P_1}{t_1 + 273} &= \frac{P_2}{t_2 + 273} \\ \therefore \frac{P_1}{T_1} &= \frac{P_2}{T_2} \\ \therefore \frac{P}{T} &= \text{constant} \end{aligned}$$

وعلى ذلك يمكن كتابة قانون الضغط بصورة اخرى وهى :

"الضغط الذى تسببه كتل معينة من الغاز يتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة وذلك عندما يكون حجم الغاز ثابت "قانون الضغط" او بعباره اخرى "عند ثبوت الحجم يتناسب ضغط كتله معينه من غاز تناسبا طرديا مع درجة حرارته المطلقة".

"At constant volume ,the pressure of a certain amount of a gas is directly proportional to its absolute temperature".

مثال: اناء مغلق ومملوء بغاز ضغطه ٧٠ سم زئبق ودرجة حرارته ٧° سيلزيوس ثم رفعت درجة حرارة الاناء الى درجة ٨٧° سيلزيوس احسب ضغط الغاز مع اهمال تمدد الاناء .

الحل:



$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\therefore \frac{70}{7+273} = \frac{P_2}{87+273}$$

$$\therefore P_2 = \frac{70 \times 360}{280} = 90 \text{ cmHg}$$

مثال : إذا كان ضغط غاز هو ٥٩ سم زئبق مقاسا عند درجة ٣٦ سيلزيوس. احسب ضغطه عندما ترتفع درجة حرارته الى ١٣٠ سيلزيوس مع العلم بأن الحجم ثابت .

الحل :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\therefore \frac{59.8}{26+273} = \frac{P_2}{130+273}$$

$$\therefore P_2 = \frac{59.8 \times 403}{299} = 80.6 \text{ cm Hg}$$

### المعادلة العامة للغازات

#### The general gas equation

سبق توضيح العلاقة بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة عندما يكون احدها ثابت عن طريق قانون بويل وشارل جاى لوساله وقانون الضغط ويتبقى بعد ذلك معرفة سلوك الغاز عندما يتغير عاملين من هذه العوامل المذكوره مثل معرفة حجم الغاز عندما تتغير درجة الحرارة والضغط .

فقد امكن استنتاج علاقة تربط بين هذه المتغيرات الثلاثة وهى الحجم والضغط ودرجة الحرارة والتي تسمى بالمعادلة العامة للغازات اغو بالقانون العام للغازات .

فاذا كانت كتله معينه من غاز له حجم قدره  $V_1$  تحت ضغط  $P_1$  وفى درجة حرارة  $T_1$  .

فان هذه الكمية تصبح ذات حجم قدرة  $V_2$  تحت ضغط  $P_2$  وفى درجة حرارة  $T_2$  .

ويتم هذا التغير على خطوتين:



١ - يتغير الضغط  $P_1$  الى  $P_2$  وتبقى درجة الحرارة ثابتة  $T_1$  ونهنا يتغير الحجم من  $V_1$  الى  $V_2$  . وبتطبيق قانون بويل يكون :

عند ثبوت درجة الحرارة  $V_2 P_2 = P_1 V_1$

$$\therefore V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} \dots\dots\dots(1)$$

ب) تتغير درجة الحرارة من  $T_1$  الى  $T_2$  ويبقى الضغط ثابتا  $P_2$  وهنا يتغير الحجم من  $V_1$  الى  $V_2$  وتبعا لقانون شارل عند ثبوت الضغط فإن:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\therefore V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} \dots\dots\dots(2)$$

بإختصار المعادلتين (1) , (2) السابقتين .

$$\therefore \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{V_1 T_2}{T_1}$$

$$\therefore \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} \dots\dots\dots$$

$$\text{أو } \frac{PV}{T} = P \times \frac{V}{T}$$

$$\therefore \frac{PV}{T} = \text{constant} \text{ } \textcircled{R}$$

$$\therefore Pv = R_t$$

وهي المعادلة العامة للغازات او معادلة الغاز المثالي وتطبيق هذه المعادلة في حالة جزئ جرام واحد من الغاز. هذا وتتوقف قيمة  $R$  (الثابت) على وحدات قياس الحجم والضغط والحرارة وكمية الغاز المستعمله في التجربة والجدول التالي يوضح الوزن الجزيئي والكثافه والحجم الجزيئي لمجموعه من الغازات :

Gas الغاز	MW الوزن الجزيئي	- d الكثافة	Molecular V الحجم الجزيئي
الهيدروجين	2.016	0.0898	22.43
الأكسجين	32.00	1.4291	22.39
نيتروجين	28.02	1.2507	22.40
كول أكسيد الكربون	28.00	1.2507	22.41
الميثان	16.03	0.7146	22.44
الامونيا	17.07	0.7621	22.39

ويتضح من هذا الجدول ان الحجم الجزيئي لجميع الغازات ثابت ويساوى 22.415 لتر .

ويعرف الحجم الجزيئي بأنه الحجم الذي يشغله الجرام جزئ من غاز ما في معدل الضغط ودرجة الحرارة أو الحجم الذي يشغله المول الواحد من غاز في معدل الضغط ودرجة الحرارة ويطلق عليه أيضا الحجم المولى (Molecular volume) أو الحجم الجزيئي .

ولما كان وزن الجزئ جرام من الاكسجين ٣٢ جرام وكثافة ١٤٢٩ (Absolute density) أى ان للتر الواحد منه يزن ١٤٢٩ جرام .

∴ الحجم الذى تشغله هذه الكمية (٣٢ جرام جزئ) فى معدل الضغط والحرارة .

$$\frac{\text{الوزن}}{\text{الكثافة}} = \frac{32}{1429} = 22.415 \text{ لتر}$$

∴ PV = RT المعادلة العامة للغازات

فإذا كان الحجم = 22,415 لتر والضغط = ١ جو ودرجة الحرارة المطلقة = 273,09 درجة

$$\therefore 1 \times 22,415 = R \times 273,09$$

$$\therefore R = \frac{1 \times 22,415}{273,09} = 0.08208$$

وهذا هو ثابت الغازات

وإذا كان هناك كمية من غاز وزنها (W) ووزنها الجزيئي (M) فإنه يمكن حساب عدد الجزيئات (N) الذى يمكن أن يوجد فى الوزن (W) كالاتى :

$$N = \frac{W}{M} = \text{عدد الجزيئات الجرامية}$$

فى حالة أكثر من جزئ / جرام

$$\therefore PV = NRT$$

ولما كانت N =  $\frac{\text{الوزن بالجرام } W}{\text{الوزن الجزيئى } M}$

وبالتالى تصبح المعادلة

$$\therefore PV = \frac{W}{M} RT$$

مثال : احسب الحجم الذى يشغله ١٤٢ جرام من غاز الكلور على درجة ١٧° م وضغط ٣٨٠ مم زئبق (Cl = 35.5)

$$\begin{aligned} \therefore N &= \frac{W}{M}, R = 0.08208 \\ \therefore N &= \frac{142}{71} = 2 \text{ mole} \\ P &= \frac{380}{760} = 0.5, T = 17 + 273 = 290 \\ \therefore PV &= NRT \\ \therefore V &= \frac{2 \times 0.08208 \times 290}{0.5} = 95.21 \text{ Litre} \end{aligned}$$

وفى عام ١٨١١ وضع افوجاردو مرجعا يفسر العدد السابق وذكر

ان:

"تحتوى الحجم المتساويه من جميع الغازات عندما تكون فى ظروف متشابهه من الحرارة والضغط على عدد واحد من الجزيئات ويؤدى تطبيق قانون Avogadro's Law على المعادلة العامة للغازات الى تبسيط كبير فى العوامل التى يتوقف فيها العدد الثابت وبالتالي يمكن تطبيق القانون العام للغازات على جميع الغازات وبالتاى تصبح معادلة :

$$PV = NRT$$

حيث:  $N = \frac{\text{الوزن بالجرام } W}{\text{عدد الجزيئات الجراميه}}$

الوزن الجزيئي M

وهنا يمكن معرفة سلوك N جزئ جرام من اى غاز عند تغيير الضغط ودرجة الحرارة ولكن بما ان قانون بويل قانون تقريبي فان المعادلة:

$$PV = RT$$

تعبّر عن سلوك الغازات الحقيقيه بصفة تقريبيه .

هذا وتسمى الغازات التي تنطبق عليها المعادله العامة للغازات انطباقا تاما بالغازات النموذجيه او الكامله:

### Ideal or perfect gas

حساب ثابت الغازات

---

### Evaluation of the gas constant

تحتاج عملية تقدير قيمة ثابت الغازات الى الاهتمام بالوحدات المستعمله وبالرجوع الى القانون العام للغازات للحصول على ما يساويه ثابت الغازات  $R$  فانه يمكن معرفة الوحدات التي تميز ثابت الغازات:



$$\therefore PV = NRT$$

$$\therefore R = \frac{PV}{N\bar{T}} = \frac{\text{الحجم} \times \text{الضغط}}{\text{درجة الحرارة} \times \text{الكمية بالمول}}$$

هذا ويلاحظ ان :  $\frac{\text{الضغط}}{\text{القوة}} = \frac{\text{القوة} \times \text{الطول}}{\text{مربع الطول}}$

- لما الحجم فوحداتها هي مكعب الطول = (الطول)<sup>3</sup>

$$\therefore R = \frac{(\text{الطول})^3 \times (\text{طول})^{-2} \times \text{القوة}}{\text{درجة الحرارة} \times \text{الكمية بالمول}}$$

ولما كان حاصل ضرب القوة  $\times$  الطول مساويا للطاقة

$$\therefore R = \frac{\text{طاقة}}{\text{درجة الحرارة} \times \text{الكمية بالمول}}$$

$$\therefore R = \frac{\text{Energy}}{\text{mole} \times \text{degree}}$$

$$\therefore R = \text{Energy/mole}^{-1} / \text{degree}^{-1}$$

- كذلك يلاحظ ان حاصل ضرب PV يعطى الوحدات المميزة للطاقة ويمكن التعبير عن الطاقة بعدة طرق اهمها :-

(أ) بالتر - جوى Energy in liter-atmosphere

وفي هذه الحالة يعبر عن الحجم بالليتر والضغط بالجوى وبذلك تكون  
وحدات الطاقة لتر/جوى .

$$R = \frac{PV}{NT} = \frac{1 \times 22,414}{1 \times 273,16} = 0.082 \text{ Liter / جوى}$$

لكل درجة ° / لكل مول °

(ب) الطاقة الارج : Energy in Ergs

وهنا يعبر عن الضغط بالداين على المسم ٢ أى بوحدات النظام (سم-جرام - ثانية) أما الحجم فيعبر عنه بالمسم ٣ كما نرى :-

١- ضغط جوى = ٧٦ سم زئبق  
وان كثافة الزئبق فى درجة الصفر المئوى تساوى ١٣٥٩٥ رجم/سم<sup>٣</sup>  
وعجلة الجاذبية ٩٨٠.٦٦  
∴ ١ جوى = ٧٦ × ١٣٥٩٥ × ٩٨٠.٦٦ داين /سم<sup>٢</sup>  
= ١.٠١٣٢ × ١٠<sup>٦</sup> داين /سم<sup>٢</sup>

٢- الحجم الذى يشغله المول الواحد من الغاز الكامل من معدل الضغط والحرارة (أى فى درجة الصفر المئوى وتحت ضغط واحد جوى) = ٢٢٤١٤ مل

١ مل = ١.٠٠٠.٢٧ ر ١ سم<sup>٣</sup>

∴ الحجم = ٢٢٤١٤ × ١.٠٠٠.٢٧ = ٢٢٤١٤.٦٠٥

$$R = \frac{PV}{NT} = \frac{1.0132 \times 10^6 \times 22414.605}{1 \times 273,16} = 8,314 \times 10^7 \text{ Ergs/d}^{-1}/\text{m}^{-1}$$

حيث d = degree

m = mole

(ج) الطاقة بالكالورى Energy in calories :-



يمكن إيجاد قيمة ثابت الغازات بالكالورى وذلك من العلاقة التى تشير الى ان :

$$1 \text{ Calorie} = 4,184 \times 10^7 \text{ Ergs}$$

$$\therefore R = \frac{8.314 \times 10^7}{4,184 \times 10^7} = 1,987$$

$$R = 2 \text{ calories /mole}^{-1} / \text{degree}^{-1}$$

مثال : احسب الحجم الذى يشكله ٢٢ جم من  $\text{CO}_2$  فى درجة  $-10^\circ \text{C}$  عند ضغط ٥٠٠ جم زئبق . الوزن الجزيئى  $\text{CO}_2 = 44$ .

الحل :

$$\therefore PV = NRT$$

$$\therefore P = \frac{500}{760}, T = 273 - 10 = 263$$

$$N = \frac{22}{44} = 0.5 \text{ mole}$$

$$\therefore R = 0.082 \text{ liter/جوى} \cdot \text{d}^{-1} / \text{m} \cdot \text{T}^{-1}$$

$$\therefore V = \frac{NRT}{P}$$

$$= \frac{0.5 \times 0.082 \times 263}{\frac{500}{760}}$$

$$= \frac{10.783}{0.7143} = 15.09 \text{ liter}$$

مثال : احسب العدد من الجزيئات التى توجد فى إناء يحتوى على غاز النيتروجين علما بان حجم الإناء ٥ لتر والضغط ٠.١ بر جوى ودرجة الحرارة  $27^\circ \text{C}$ .

$$\begin{aligned}
 & \dots PV = NRT \\
 & \therefore 0.001 \times 5 = N \times 0.082 \times 300 \\
 & \therefore N = \frac{0.001 \times 5}{0.082 \times 300} \text{ mole} \\
 & \therefore \text{عدد الجزيئات} = \text{الكمية بالمول} \times \text{رقم أفوجادرو} \\
 & \therefore \text{عدد الجزيئات} = \frac{0.005}{24.6} \times 6 \times 10^{23} \text{ Molecules}
 \end{aligned}$$

كذلك امكن تقدير قيمه N من معادله فان ديرفالس Van der vaals وكذلك من الحركة البراونيه للجزيئات وكذلك من سرعة انتشار المواد المذابة بالاضافة الى انه امكن حساب N من انكسار الضوء فى الجو وايضا من الشحنة الكهربائية للايونات وايضا من طاقة الطيف بعد الاحمر Infra red وقد وجد ان السم ٣ الواحد من الغاز يحتوى على  $2.705 \times 10^{19}$  جزئ ويعبر عنه بوحدات تسمى الانجستروم Angstrom والذي يساوى  $10^{-10}$  سم

### المخلوط الغازى وقانون دالتون للضغوط الجزئية

#### Mixture of gases and Dalton law of partial pressures

عند خلط غازين او اكثر مع بعضهما لتشغل حجما واحدا ( v ) وعند درجة حرارة  $TK^0$  فان الضغط الكلى ( P ) يساوى مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونه للمخلوط. او انه يساوى مجموع الضغوط التى يحدثها كل غاز على حده لو سمح له بان يشغل الفراغ الذى يشغله مخلوط هذه الغازات

$$\begin{aligned}
 & P = P_1 + P_2 + P_3 \dots\dots\dots \text{اي ان} \\
 & P = \text{total pressure of mixture} \\
 & P_1, P_2, P_3 \text{ are the partial} \\
 & \text{pressure of gases 1,2 and 3}
 \end{aligned}$$

فاذا اخذنا دورقين سعة كل منهما لتر واحد ووضع فى الدورق الاول غاز الاكسجين وكان الضغط ٢٠٠ ملليمتر زئبق ثم وضع فى الدورق الثانى غاز ثانى اكسيد الكربون وكان الضغط ١٠٠ ملليمتر زئبق ثم نقل الاكسجين الموجود



بالدورق الاول الى ثانى اكسيد الكربون الموجود فى الدورق الثانى فيكون الضغط الكلى المخلوط يساوى :

$$P=200 + 100 =300 \text{ mmHg}$$

واذا اخذنا اناء حجمه (v) لتر ويحتوى على ثلاثة غازات كميتها بالمول جزئ

/اجرام تساوى  $n_1, n_2, n_3$

\_ فاذا فرض ان هذا الاناء يحتوى على  $n_1$  مول من الغاز الاول فان

ضغطه يساوى  $p_1$

\_ اما اذا احتوى الاناء على  $n_2$  مول من الغاز الثانى فان ضغطه يساوى

$p_2$  .

\_ وبنفس الطريقة يكون الضغط  $p_3$  اذا احتوى نفس الحجم (v)

على  $n_3$  مول من الغاز الثانى علما بان درجة الحرارة واحدة فى جميع

الحالات .

\_ ولما كان الضغط الكلى للمخلوط الغازى هو  $p$

$$\therefore P = P_1 + P_2 + P_3$$

واذا كان سلوك هذه الغازات نموذجيا اى كاملا Perfect gas اى يتبع قوانين الغازات عند وجودها فى الحجم (V) لتر بالمعادلات التالية :

$$VP_1 = n_1 \times RT \dots\dots\dots 1$$

$$VP_2 = n_2 \times RT \dots\dots\dots 2$$

$$VP_3 = n_3 \times RT \dots\dots\dots 3$$

$$\therefore VP_1 + VP_2 + VP_3 = n_1 RT + n_2 RT + n_3 RT$$

$$\therefore V(P_1 + P_2 + P_3) = RT (n_1 + n_2 + n_3)$$

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

$$\therefore PV = nRT$$

ولما كانت الكمية الكلية بالمول  $n$  هي :

وبقسمة المعادلة 1 للغاز الاول على المعادلة 4

$$\therefore \frac{VP_1}{VP} = \frac{n_1 RT}{n RT}$$

$$\therefore \frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n}$$

وبالاختصار :

$$\therefore P_1 = P \times \frac{n_1}{n}$$

ولما كانت

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

$$\therefore P_1 = P \times \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}$$

وكذلك يمكن حساب  $P_2, P_3$

وذلك بقسمة المعادلة 2 على المعادلة 4

$$\therefore P_2 = P \times \frac{n_2}{n}$$

وبقسمة المعادلة 3 على المعادلة 4

$$\therefore P_3 = P \times \frac{n_3}{n}$$

هذا ويطلق على النسب  $\frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \frac{n_3}{n}$

الأصطلاح الكسر المولي mole fraction ويساوي

عدد جزيئات الغاز الواحد / الكمية بالمول للغاز -  
عدد جزيئات المخلوط الكلية / المصنوع الكلي بالمول  
المخلوط الغازي

ووجد ان الكسر المولي mole fraction لا يقتصر تعريفه علي الغازات فقط بل يمكن استعماله في حالة السوائل وكذلك المواد الصلبة للتعبير عن نسبه احد المكونات بالمول في المخلوط الكلي .

كذلك وجد ان هذا يؤدي الى نتيجة هامة وهي ان :

$$P_x = P \times \text{mole fraction}$$

حيث :

$$P_x = \text{الضغط الجزئي للغاز في مخلوط}$$

$$P = \text{الضغط الكلي للمخلوط}$$

$$\text{عدد جزيئات الغاز} = \frac{\text{الكمية بالمول للغاز}}{\text{عدد جزيئات المخلوط}} = \frac{n_x}{n} = \text{mole fraction}$$

كذلك يستفاد من هذا القانون في حساب ضغط الغازات التي تجمع فوق الماء حيث يكون الضغط الجزئي للغاز الجاف فوق سطح الماء = الضغط الكلي - ضغط بخار الماء عند نفس درجة الحرارة

مثال : جمع غاز فوق سطح الماء في درجة 25° م حتي اصبح مشبعاً ببخار الماء ووصل حجمه 190 ملليلتر زئبق وقيس الضغط البخاري للماء في المخلوط الغازي فوجد انه يساوي الضغط البخاري للماء عند 25 درجة مئوية وقيمتها 23.8 مم زئبق . احسب الحجم الذي يشغله الغاز الجاف عندما يكون الضغط 760 مم زئبق .

الحل:

الحل :

$$\text{الضغط الجزئي للغاز الجاف} = \text{الضغط الكلي} - \text{ضغط بخار الماء}$$

$$\therefore \text{الضغط الجزئي} = 760 - 23.8 = 736.2 \text{ مم زئبق}$$

وهذا هو ضغط الغاز الجاف عند الحجم 190 مل

$$\text{قانون بويل} \quad \frac{V_1}{P_1} = \frac{V_2}{P_2}$$

$$\therefore \frac{190}{760} = \frac{V_2}{725}$$

$$\therefore V_2 = \frac{190 \times 725}{760} = 181.2 \text{ ml}$$

مثال : مخلوط من غازين a, b يتكون من ٦٦ رجم من الغاز الاول (a) ، ٥٥ رجم من الغاز الثاني (b) فإذا علمت ان الضغط الكلي ١٠٠ سم زئبق وان الوزن الجزيئي للغاز الاول ٦٦ والثاني ٤٥ احسب الضغط الجزئي لكل من الغازين .

$$\text{الحل : } \text{كمية الغاز الأول بالمول (a)} = 0.66 \div 66 = 0.01 \text{ mole}$$

$$\text{كمية الغاز الثاني بالمول (b)} = 0.66 \div 45.5 = 0.01 \text{ mole}$$

$$\text{الكمية الكلية للمخلوط الغازي بالمول (a+b)} = 0.01 + 0.01 = 0.02 \text{ mole}$$

$$\text{mole fraction} = \frac{0.01}{0.02} = 0.5$$

$$\text{(a) mole fraction} = \frac{0.01}{0.02} = 0.5$$

$$\text{(b) mole fraction} = \frac{0.01}{0.02} = 0.5$$

$$\text{Pa} = 100 \times 0.5 = 50 \text{ mmHg}$$

$$\text{Pb} = 100 \times 0.5 = 50 \text{ mmHg}$$

مثال: خلط غاز نيتروجين حجمه ١٠ لتر وضغطه ١٥ سم زئبق مع مقدار من غاز الاكسجين حجمه ٦ لتر وضغطه ٤٠ سم زئبق في اناء مقفل سعته ٥ لتر فاذا كانت درجة حرارة الغازين ثابتة اثناء الخلط فاحدد ضغطه المخلوط .

الحل:-

كل من الغازين يشغل بعد الخلط سعة الاناء المقفل وهو ٥ لتر ولايجاد ضغط غاز النيتروجين بعد الخلط يطبق القانون :



$$\therefore PV = P_1 V_1$$

$$\therefore 10 \times 15 = P_1 \times 5$$

$$\therefore P_1 = \frac{10 \times 15}{5} = 30 \text{ cm Hg}$$

ولإيجاد ضغط غاز الأكسجين يطبق أيضا القانون :

$$\therefore PV = P_2 V_2$$

$$\therefore 6 \times 40 = P_2 \times 5$$

$$\therefore P_2 = \frac{6 \times 40}{5} = 48 \text{ cm Hg}$$

$$P = 30 + 48 = 78 \text{ cmHg}$$

مثال : غاز حجمه ١٢٥ مل وضغطه آر جوى ، وغاز آخر حجمه ١٥٠ مل وضغطه آر جوى . ثم خلط الغازين فى إناء سعته ٥٠٠ مل . احسب الضغط الكلى للمخلوط عند ثبوت درجة الحرارة .

الحل :

$$\therefore \frac{V_1}{P_2} = \frac{V_2}{P_1} \text{ أو } P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\therefore \frac{125}{P_2} = \frac{500}{0.6}$$

$$\therefore P_2 = \frac{125 \times 0.6}{500} = 0.15$$

الضغط الجزئى للغاز الاول

وبالمثل فى حالة الغاز الثانى

$$\therefore \frac{125}{P_2} = \frac{500}{0.8}$$

$$\therefore P_2 = \frac{125}{500} = 0.24$$

الضغط الجزئى للغاز الثانى

$$\therefore P = 0.15 + 0.24 = 0.39$$

## انتشار الغازات وقانون جوهام

### Diffusion of gases and Graham Law

تتكون مخاليط الغازات المتجانسة عند خلط عدة غازات مع بعضها وذلك بعد فترة من الوقت مع ملاحظة ان الغازات المكونه للمخلوط المتجانس لا تتفاعل كيميائيا مع بعضها اى انها تتوزع بانتظام فى الحيز الذى توضع فيه ولذلك يطلق الاصطلاح الانتشار Diffusion على ميل اى ماده فى توزيع نفسها توزيعا منتظما فى الفراغ او الحيز الذى توضع فيه

ووجد ان ظاهرة الانتشار تحدث فى السوائل وكذلك فى المواد الصلبة الا انها تحدث بدرجة كبيرة فى حالة الغازات كذلك ووجد ان الانتشار يحدث اذا وضع غشاء مسامى بين غازين .

ووجد ان هناك ظاهرة اخرى لها علاقة بالانتشار ولكنها تسمى

**Effusion** وهى مرور الغازات من ثقب ضيق.

فاذا وضع اناء يحتوى على الايدروجين بحيث تتصل فوهته الواسعه بفوهه اناء اخر يحتوى على الاكسجين فانه يلاحظ بعد فترة قصيرة انتشار الغازين فى الانائين ويحدث ذلك حتى اذا وضع الاناء الذى يحتوى على الغاز الخفيف فوق او تحت الاناء الاخر.

كذلك وجد من التجارب العمليه ان لخاصية الجاذبية تاثير على توزيع الغازات ولكن يمكن اهمال هذا العامل الا اذا استعمل عمود طويل جدا يحتوى على الغازات المذكورة وهذا ما يحدث فى الغلاف الغازى المحيط بالكرة الارضية .

وقد قام العالم Graham فى عام ١٨٢٩ م بكثير من التجارب على انتشار الغازات ووجد ان معدل انتشار الغازات يتوقف على كثافتها بمعنى انه كلما قلت كثافة الغاز كلما زاد معدل انتشار الغازات وتبعاً لذلك وجد ان غاز الايدروجين هو اسرع الغازات فى الانتشار وبالتالي توصل Graham الى العلاقة الكمية والتي تربط معدل انتشار الغازات بكثافتها بقانون سمي قانون جرهام للانتشار والذي ينص على : "معدل انتشار الغازات يتناسب تناسبا عكسيا مع الجذر التربيعى لكثافتها فى ظروف موحدة من الضغط ودرجة الحرارة".

"Graham's law states that :

" the rate of diffusion or effusion of a gas is inversely proportional to the square root of its density at constant T and P"

$C_1, C_2$  represents the rate of diffusion of two gases

$d_1, d_2$  represents the density of the two gases

فإذا كان :  
فإنه طبقا لقانون جراهام للانتشار :-

$$\therefore \frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \text{ at constant T and P}$$

وحيث أن :

القانون العام للغازات  $PV = nRT$

$$\therefore n = \frac{W}{M} \quad \therefore PV = \frac{W}{M} RT$$

$$\therefore P = \frac{W}{V} = \frac{RT}{M}$$

$$\therefore P = d \times \frac{RT}{M}$$

$\therefore P, T, R$  are constants

$$\therefore \frac{d}{M} = \text{constant}$$

$\therefore$  الكثافة تتناسب طرديا مع الوزن الجزيئي (M)

$$\therefore \frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

أي أن :

$$\frac{\text{معدل انتشار الغاز الأول}}{\text{معدل انتشار الغاز الثاني}} = \frac{\sqrt{\text{كثافة الغاز الثاني}}}{\sqrt{\text{كثافة الغاز الأول}}} = \frac{\sqrt{\text{الوزن الجزيئي الثاني}}}{\sqrt{\text{الوزن الجزيئي الأول}}}$$

هذا ويعبر عن كثافة الغازات باحدى طريقتين:

١. الكثافة العادية (الكثافة المطلقة)

وهي وزن لتر واحد من الغاز بالجرام وعلى درجة صفر درجة مئوية وتحت ضغط ٧٦٠ مم زئبق. أى في معدل الضغط ودرجة الحرارة.

٢. الكثافة النسبية :

هى نسبة وزن حجم معلوم من الغاز الى وزن نفس الحجم من غاز اخر فى نفس ظروف الحرارة والضغط . وتقاس عادة الكثافة النسبية للغازات والابخرة بالنسبة للهيدروجين

أى ان الكثافة النسبية =  $\frac{\text{كتلة حجم معين من الغاز}}{\text{كتلة نفس الحجم من الأيدروجين}}$

وبالتالى تكون الكثافة النسبية للأكسجين = ١٦ وللازوت = ١٤ باعتبار ان الهيدروجين = ١ . وقد وجد ان الوزن الجزيئى للغاز يساوى ضعف كثافته النسبية .

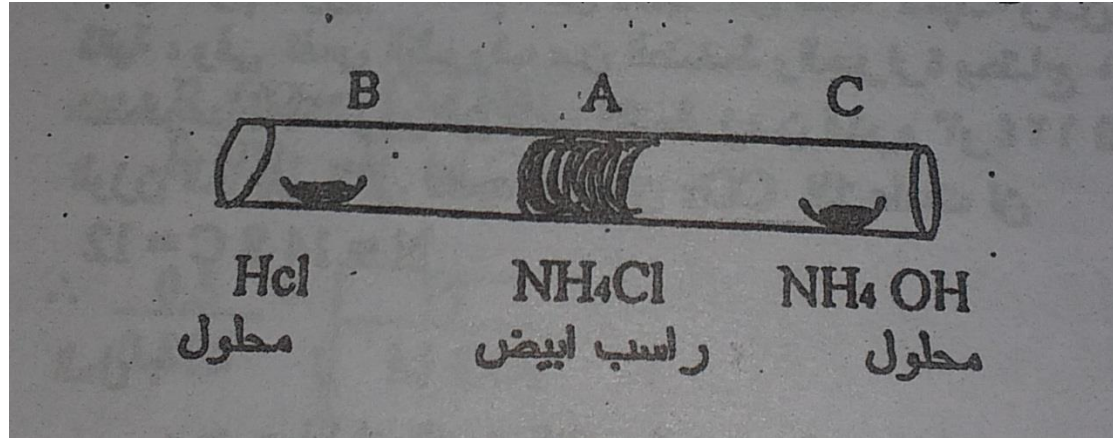
وحيث ان الكثافة تتناسب طرديا مع الوزن الجزيئى للغاز M فإنه يمكن كتابة قانون جرهام بالصورة السابقة وهى :

$$\frac{\text{Rate of diffusion of gas (1)}}{\text{Rate of diffusion of gas (2)}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

وبالتالى نستطيع تعيين الوزن الجزيئى وكذلك الكثافة لغاز معين بمقارنته عمليا بغاز كثافته معروفة او معلوم الوزن الجزيئى .

ويمكن توضيح معدل الانتشار النسبى لغاز  $\text{NH}_3$  ، غاز  $\text{HCl}$  بالنظر الى الشكل التالى :





فيوضع في هذه الانبوبة جفتين تبعدان عن بعضهما مسافة متر. وتحتوى الجفنه الاولى على محلول من  $\text{NH}_4\text{OH}$  بينما تحتوى الثانيه على محلول  $\text{HCl}$  وعندما يلتقى الغازان يتكون راسب ابيض من  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ويكون الراسب اقرب الى الجفنه التى تحتوى على محلول حمض  $\text{HCl}$  (B) ويفسر ذلك بان كثافه كلوريد الايدروجين تساوى تقريبا ضعف كثافه الامونيا.

مثال: كم سم<sup>3</sup> من غاز الأيدروجين تنتشر في نفس الفترة الزمنية التي تلزم لانتشار ١٢ سم<sup>3</sup> من الأكسجين في نفس الظروف .  
 $\text{O} = 16, \text{H} = 1$

الحل :

$$\begin{aligned} \frac{\text{Rate of diffusion of H}_2}{\text{Rate of diffusion of O}_2} &= \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}}} \\ &= \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4 \end{aligned}$$

اى ان الايدروجين اسرع فى الانتشار بمقدار ٤ مرات  
وحيث ان حجم الاكسجين ١٣ سم

$$\text{حجم الهيدروجين} = ١٣ \times ٤ = ٥٢ \text{ سم}^3$$

والتي يمكن ان تنتشر فى نفس وقت انتشار ١٣ سم<sup>٣</sup> من الاكسجين .

مثال: لزم لمرور ٨٥ سم<sup>٣</sup> من CO<sub>2</sub> من فتحة معينة زمن يساوى  
١٧٠ ثانية وفى نفس الظروف من الضغط والحرارة يحتاج ١٠٠ سم<sup>٣</sup> من  
النشادر للمرور من نفس الفتحة زمن قدرة ١٢٤,٣ ثانية . احسب  
الوزن الجزيئى لثانى اكسيد الكربون CO<sub>2</sub> اذا علمت ان :

$$N = 14$$

$$C = 12$$

الحل :  
وجد علينا ان الزمن اللازم للحجوم المتساوية من الغازات المختلفة  
لكي تنتشر خلال غشاء مسامي يتناسب طرديا مع الجذر التربيعي للكتلة  
بمعنى ان :-  
معدل انتشار الغاز الاول =  $\frac{\text{حجم الغاز الاول}}{\text{زمن انتشار الغاز الاول}}$   
معدل انتشار الغاز الثانى =  $\frac{\text{حجم الغاز الثانى}}{\text{زمن انتشار الغاز الثانى}}$   
ولما كان حجم الغاز الاول = حجم الغاز الثانى  
∴  $\frac{\text{معدل انتشار الغاز الاول}}{\text{معدل انتشار الغاز الثانى}} = \frac{\text{زمن انتشار الغاز الثانى}}{\text{زمن انتشار الغاز الاول}}$   
وكذلك  $\sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$   
اي ان  $\frac{R_1}{R_2} = \frac{\text{time 2}}{\text{time 1}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$   
حيث R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> معدل انتشار الغازين  
١, ٢ على الترتيب

ويقال يمكن حل المثال السابق كما يلي :

$$\text{Rate of diffusion of CO}_2 = \frac{85}{170} = 0.5 \text{ cm}^3/\text{sec.}$$

$$\text{Rate of diffusion of NH}_3 = \frac{100}{124.3} = 0.805 \text{ cm}^3/\text{sec.}$$

$$\therefore \frac{R_{\text{CO}_2}}{R_{\text{NH}_3}} = \sqrt{\frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{CO}_2}}}$$

$$\therefore \frac{0.5}{0.805} = \sqrt{\frac{17}{M_{\text{CO}_2}}}$$

$$\therefore M \text{ for CO}_2 = 44.0789$$

مثال : اذا علمت ان الزمن اللازم لحجم معين من غاز ما لكي يمر من فتحة معينة يساوي ٤٤ ر ١ دقيقة- وفي نفس الظروف يحتاج حجم مماثل من الاكسجين الى ٨١ ر ١ دقيقة للمرور من نفس الفتحة . احسب كثافة الغاز المذكور بالنسبة للايدروجين.

الحل :  
الوزن الجزيئي للاكسجين يساوي ٣٢ وكثافته بالنسبة للايدروجين (٢)  
تساوي ١٦

$$\therefore \frac{\text{time for O}_2}{\text{time for gas}} = \sqrt{\frac{d_{\text{O}_2}}{d_{\text{gas}}}}$$

$$\therefore \frac{1.8}{1.44} = \sqrt{\frac{16}{d_{\text{gas}}}}$$

$$\therefore d_{\text{gas}} = 10.24$$

#### مسائل عامة وحلولها

١. بالون رقيق من المطاط اقصى سعه له ٢٥٠٠ سم<sup>٣</sup> ادخلت فيه كمية من غاز تحت ضغط ٧٢ سم زئبق درجة حرارة ٤٧ سيلزيوس فكان حجم البالون ١٦٠٠ سم<sup>٣</sup> ثم وضع هذا البالون تحت مخلخلة هواء وقيس الضغط فكان ٥٤ سم زئبق وكانت درجة الحرارة ٨٧ سيلزيوس . هل ينفجر البالون ؟ ولماذا ؟

$$\therefore \frac{P V}{T} = \frac{P V}{T}$$

الحل :

$$\therefore \frac{72 \times 1600}{273 + 47} = \frac{45 \times V}{273 + 87}$$

$$\therefore V = \frac{72 \times 1600 \times 360}{54 \times 320} = 2400 \text{ cm}^3$$

وهنا لا ينفجر البالون لان هذا الحجم اصغر من اقصى سعة للبالون  
( 2500 cm<sup>3</sup> )

وهنا لا ينفجر البالون لان هذا الحجم اصغر من اقصى سعة للبالون

٢- انبوبة زجاجية شعرية بها خيط من الزئبق وضعت راسيا وفتحتها الى اعلى فكان طول عمود الهواء المحبوس عند درجة انصهار الجليد ١٣ر٦٥ سم احسب طول عمود الهواء عند ١٠٠ سيلزيوس مع اهمال تمدد الزجاج والزئبق علما بان معامل التمدد الحجمي للغازات تحت ضغط ثابت هو

$$\frac{1}{273}$$

الحل:



$$\therefore \alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0 \times \Delta t}$$

$$\therefore \frac{1}{273} = \frac{V_t - 13.65}{13.65 \times 100}$$

$$\therefore \frac{1}{273} = \frac{V_t - 13.65}{13.65}$$

$$\therefore S = V_t - 13.65$$

$$\therefore V_t = S + 13.65 = 18.65 \text{ cm.}$$

٣. ادخل خيطا من الزئبق في انبوبة شعرية زجاجية. ثم وضعت راسية وفتحتها الى اعلى فكان طول عمود الهواء المحبوس ١٦ سم عندما كانت درجة الحرارة ٤٧ سيلزيوس . اوجد درجة حرارة الحمام المائى الذى اذا وضعت فيه هذه الانبوبة يصبح طول عمود الهواء المحبوس ٢٢ سم

الحل :

$$\therefore \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\therefore \frac{16}{273 + 47} = \frac{22.4}{T_2}$$

$$\therefore T_2 = \frac{320 \times 22.4}{16} = 448^\circ \text{K.}$$

$$\therefore t_2 - K^\circ - 273$$

$$\therefore t_2 = 448 - 273 = 175^\circ \text{C}$$

٤. انبوبة شعيرية منتظمة المقطع من الزجاج وبها شريط من الزئبق طوله ٥ سم وضعت افقيه فكان طول عمود الهواء المحبوس بها ٢٨ سم احسب طول عمود الهواء المحبوس فى الحالات الاتية :

١. اذا وضعت الانبوبة راسية وفتحتها لافى .

٢. . . . . لاسفل.

علما بان الضغط وقت اجراء التجربة ٧٥ سم زئبق .

الحل :

A) ..  $P_1 V_1 = P_2 V_2$   
∴  $75 \times 28 = (75 + 5) V_2$   
∴  $V_2 = 26.25 \text{ cm}$   
وفى هذه الحالة (A) يزداد الضغط بمقدار طول عمود الزئبق فيكون  
 $80 = 75 + 5$  (الفتحة الى اعلى) .

B) ..  $P_1 V_1 = P_2 V_2$   
∴  $75 \times 28 = (75 - 5) V_2$   
∴  $V_2 = 30 \text{ cm}$

75- اما فى هذه الحالة (B) يقل الضغط بمقدار طول عمود الزئبق فيكون  
5=70 ( الفتحة الى اسفل).

٤. اناءان سعة كل منهما ٥ر٤ لتر ، ٥ر٣ لتر على الترتيب يتصلان ببعضهما بواسطة انبوبة ذات صمام . فاذا علمت ان الاناء الاول يحتوى على غاز ضغطه ٢٠ سم زئبق وان الاناء الثانى به كمية ضئيلة جدا من غاز يمكن اهمالها فاوجد الضغط فى كلا الانائين عند فتح الصمام .

الحل :  

$$P_1 V_1 + P_2 V_2 = P V$$

$$P (4,5 + 13,5) = 4,5 \times 20 + 0$$

$$P = \frac{90}{18} = 5 \text{ cm Hg.}$$

العوامل التي تساعد على عملية الإسالة:

### Causes of liquification

- ١- درجات الحرارة المنخفضة والغرض من ذلك الإقلال من طاقة الحركة الجزيئية حتي تصل إلى نقطة تكثيف الغاز إلى سائل.
  - ٢- الضغوط العالية وتهدف إلى تقارب الجزيئات من بعضها.
- طرق الحصول على درجات حرارة منخفضة:

#### ١- استخدام المخاليط المبردة:

مثل مخلوط الثلج وملح الطعام ويمكن الحصول علي درجة حراره (-٢٣ ° م ) تقريبا ومخلوط كلوريد الكالسيوم مع الثلج ( -٥١ ° م ) ومخلوط ثاني اكسيد الكربون والإثير ( -١١ ° م ) ومخلوط ثاني اكسيد الكربون والصلب والاسيتون ( -١٤٠ ° م ).

٢- استخدام ظاهرة تبخير السوائل تحت ضغط منخفض :

(يمتص حرارة التصعيد في الاجسام المغمس لها ) ويستخدم لذلك الغازات السائله - فيمكن تبخير ثاني اكسيد الكبريت السائل الحصول علي درجة الحرارة (-٦٥ ° م ) وثاني اكسيد الكربون (-١٣٠ ° م ) وقد تجري الطريقة بالتتابع بأن يبرد ثاني اكسيد الكربون بواسطة ثاني اكسيد الكبريت - ثم يستغل ثاني اكسيد في إسالة الاكسجين والاكسجين في إسالة النيتروجين وهكذا .

#### ٣- وفي الوقت الحاضر تسال الغازات عن طريق إستغلال أثر التبريد الناشئ عن :

- جعل الغاز المضغوط يمتد ضد الجذب الداخلي لجزيئات الغاز حيث يبذل الغاز شغلاً داخلياً.
- جعل الغاز يمتد داخل آلة حيث يؤدي الغاز شغلاً خارجياً.

### السوائل

تجاذب جزيئات المادة في الحالة السائلة تكون أكثر منها في الحالة الغازية وأقل منها في الحالة الصلبة لذلك تكون حركة جزيئات السائل حركة محدودة ولذا فإن حجم السائل يكون ثابتا ولكن يتغير شكل السائل طبقا للأناء المحتوي عليه .. ولذا فهي تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ولكن لها سطح يحدد نهاية حجمها وجزيئات السائل قريبة من بعضها البعض ولكن ذلك لا يحول دون تحركها . وعند تسخين السوائل تزداد طاقة الحركة لجزيئاتها وتقل الطاقة بالتبريد حتي تقترب الجزيئات من بعضها وتقل قدرتها علي الحركة حتى تصل إلى تجمد السائل حيث تفقد الجزيئات قدرتها علي الحركة وتكون المسافة بين الجزيئات أصغر ما يمكن والجاذبية بينهما أقوى ما يمكن وهناك ثلاث طرق لتحرك الجزيئات وهي:-

- ١ - حركة تسبب إنتقال الجزيء من مكان إلى آخر (حركة أنتقالية)
- ٢ - حركة يدور فيها الجزيء حول نفسه (حركة دورانية - محورية)
- ٣ - حركة تسببذبذبة أو إهتزاز الجزيء (حركة اهتزازية)

ففي الحالة الغازية يستطيع الجزيء أن يتحرك بالثلاث طرق السالفة وأما في السوائل فتقل الحركة الإنتقالية كثيرا وفي الحالة الصلبة تتحرك الجزيئات بالحركة الإهتزازية. "تتأثر السوائل بالضغط والحرارة بدرجة أقل كثيرا عنها في الحالة الغازية "

وقرب الجزيئات في الحالة السائلة من بعضها البعض يجعل كثافة السوائل أكبر من الغازات كما يقلل من قابليتها للضغط. فكثافة المادة السائلة تكون أكبر مئات بل آلاف المرات عن كثافة نفس المادة وهي في الحالة الغازية فيشغل جرام واحد من بخار الماء عند درجة ١٠٠ ْم وضغط ١ جو حجما يساوي ١٦٧١ مليلتر بينما يقل هذا الحجم عند تحول هذا الجرام إلى ماء (الحالة السائلة ) عند نفس درجة الحرارة والضغط إلى ١.٠٤٣ مل وهذا يدل على أن كثافة السائل قد ازدادت ١٦٠٠ مرة عن نفس المادة وهي في الحالة الغازية وقوة الجذب للجزيئات في الحالة السائلة تحول دون سرعة أنتشار الجزيئات ولا تستطيع جزيئات السائل الانفصال عن بعضها إلا إذا توفرت طاقة كافية للتغلب علي هذه القوة ...وهذا هو السبب في أن السوائل لها حجم معين وتقدر قوى الجذب بينها بحوالي ١٠٠٠ جو مما يجعل أثر الضغط الخارجي عليها تقريبا معدوم....

وللمادة في الحالة السائلة (السوائل) خواص مميزة منها :-

#### ١ - التبخر والضغط البخاري Evaporation and vapor pressure

كما سبق ذكره فإن جزيئات السائل في حركة دائمة في جميع الإتجاهات ويستدل علي ذلك بملاحظة المواد العالقة والدقائق الغروية الموجودة في السائل التي تتحرك في خطوط مستقيمة في جميع الاتجاهات وذلك نتيجة للصدمات المتتالية التي تتأثر بها هذه الدقائق من حركة الجزيئات وتسمى هذه الظاهرة بالحركة البراونية Prownian movement.



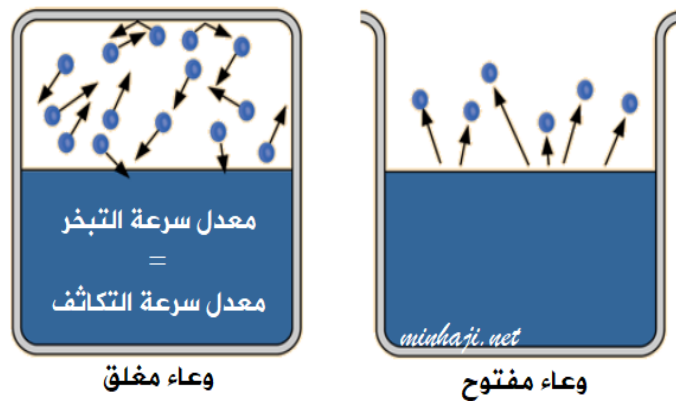
وجزيئات السائل ليست متساوية في طاقة حركتها لذا فإن سرعة حركة بعض الجزيئات يكون أسرع من سرعة الجزيئات العامة ولذا فستطيع بعض الجزيئات التغلب على قوى الجذب وتترك سطح السائل متحولة إلى الحالة الغازية وتسمى هذه الظاهرة بالتبخر **Evaporation**.

ولما كانت الجزيئات الهاربة علي هيئة بخار هي الجزيئات ذات الطاقة الحركية الكبيرة فإن طاقة الحركة للجزيئات المتبقية تقل تدريجيا مما يؤدي إلى هبوط درجة الحرارة للسائل إلا إذا اكتسب حرارة من مصدر خارجي وتزداد عملية التبخر بارتفاع درجة الحرارة أو بامرار تيار من الهواء ليطرده جزيئات البخار من فوق سطح السائل.

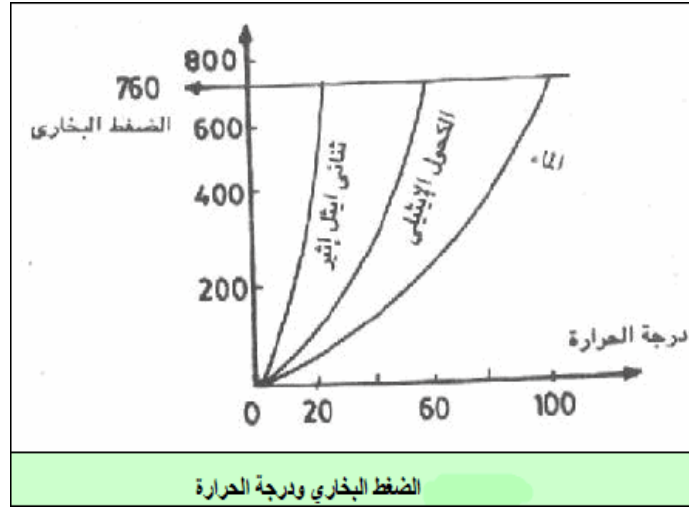
وإذا حدث التبخر في حيز مغلق فتنجمع الجزيئات المتبخرة فوق سطح السائل ولا يمكنها الانتشار حيث تبقى محبوسة في الفراغ فوق سطح السائل فإن الجزيئات التي تحولت إلى غاز تحدث ضغطا خاصا على جدران الوعاء يسمى بالضغط البخاري **Vapour Pressure**. ويحدث أن بعض جزيئات البخار تفقد بعض طاقتها فتتكثف إلى سائل مرة أخرى أو تحدث حالات إتران بين الجزيئات السائلة والغازية ويسمى ذلك بالإتران الديناميكي **Dynamic Equilibrium**.

حيث يتساوى عندها سرعة البخر وسرعة التكثيف ويعرف البخار فوق سطح السائل بأنه مشبع **Saturated** ويسمى الضغط الناتج عن البخار المشبع وهو في حالة إتران مع السائل بضغط البخار المشبع أو عندما يصبح عدد الجزيئات المنفصلة من سطح السائل مساوية لتلك المكثفة.

وعندما ترتفع درجة الحرارة يزداد بخر السائل حتى يصل إلى حالة إتران جديدة خاصة بدرجة الحرارة الجديدة ومن ثم يزداد تبعا لذلك ضغط البخار المشبع. أى أن لكل درجة حرارة ضغط بخار مشبع خاص بها وكلما ارتفعت درجة حرارة السائل كلما زاد ضغط البخار المشبع.



ويوضح الرسم التالي العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لعدد من السوائل



\*\*\*\*\*

### Boiling الغليان

عندما يصبح ضغط البخار المشبع مساوياً للضغط الواقع علي السائل يبدأ السائل في الغليان متحولاً من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية - ويتميز الغليان عن التبخر بأن الغليان لا يصبح مجرد ظاهرة سطحية وأنه يحدث عند درجة حرارة ثابتة لا تتغير طالما ثبت الضغط الواقع علي السائل حتي يتم تحويل السائل إلى بخار. وتستهلك الطاقة الحرارية المعطاة للسائل في إتمام هذا التحول.. وتسمى الحرارة اللازمة لتحويل جرام واحد من الماء إلى بخار تحت ضغط ثابت بالحرارة الكامنة للتبخير. وهي بالنسبة للماء ٥٣٩ سعرا. ويمكن تعريف درجة غليان سائل ما بأنها تلك الدرجة التي عندها يصبح الضغط البخاري للسائل مساوياً للضغط الجوي .. ومن ثم فإن درجة غليان السائل ترتفع أو تنخفض عن معدلها تبعا لارتفاع أو إنخفاض الضغط الجوي الواقع علي السائل.

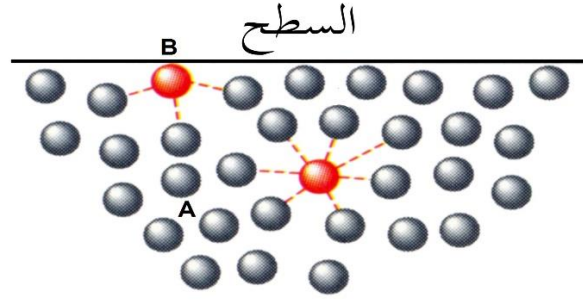
### الحرارة الكامنة للتصعيد Latent heat of Vaporation

لجزيئات البخار في حالة الإتزان طاقة حركة أكبر من جزيئات السائل أى أن عملية التبخر يصحبها امتصاص طاقة وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتبخير جرام واحد من السائل بالحرارة الكامنة للتصعيد وتقاس عادة عند درجة الغليان العادية للسائل وهي للماء ٥٣٩ سعر للجرام. وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتبخير جرام جزيئي من السائل بالحرارة الكامنة الجزيئية للتصعيد Molar heat of Vaporation.

\*\*\*\*\*

### التوتر السطحي Surface tension

تخضع جزيئات السوائل لعوامل قوى جذب ولما كانت هذه القوى تختلف تبعا لإختلاف وضع الجزيئات. إذا تصورنا أحد الجزيئات A داخل السائل تجده محاطا بجزيئات من جميع الجهات

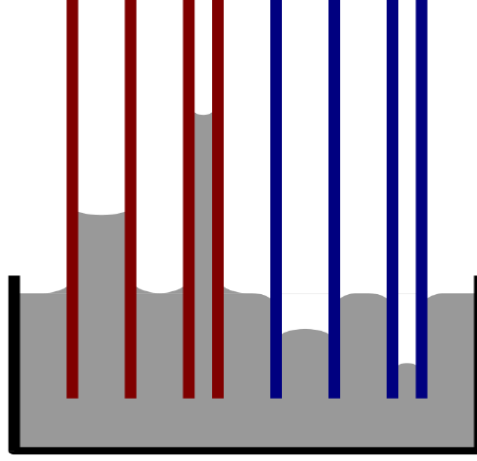


وتؤثر عليه قوى الجذب بالتساوي بينما يقع الجزيء B على السطح تحت تأثير قوى الجذب للداخل فقط . لذلك فإن سطح السائل ينكمش إلى أصغر مساحة ممكنة. وتعرف هذه الظاهرة بالتوتر السطحي وهي تفسر كثيرا من خواص السوائل مثل اتخاذ قطرات السائل دائما الشكل الكروي . وإرتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية. كما نجد أن بعض السوائل تبلل الزجاج مثل الماء والكحول بينما البعض الآخر لا يبلله مثل الزئبق ويتوقف هذا على مقدار قوى التجاذب بين جزيئات السائل ونفسها قوى التماسك " Cohesive Forces " وبين جزيئات السائل والمادة الصلبة مثل الزجاج الذي يلامسها " Adhesive Forces " ففي حالة السوائل التي تبلل الزجاج تكون قوى الالتصاق أكبر من قوى التماسك فيكون السائل مشدودا لسطح السائل ويأخذ الشكل المقعر "Concave" وتكون زاوية التماس (contact angle) صغيرة ويمكن اعتبارها صفرا. أما في حالة الزئبق فتكون قوى الالتصاق أقل من قوى التماسك ويكون سطح السائل محدب (convex) وتكون زاوية التماس ١٨٠ ° تقريبا.



وعند غمس أنبوبة شعرية في سائل يبلل الزجاج مثل الماء فإن السائل يكون غشاء رقيقا منه على الجدران الداخلية للأنبوبة مما يؤدي إلى زيادة سطح. وحيث أن قوة التوتر السطحي تعمل على تقليل مساحة هذا السطح إلى أصغر حد ممكن فإن الطريقة الوحيدة إلى ذلك هو أن يرتفع السائل داخل الأنبوبة ويستمر في الصعود إلى أن تتساوى قوة الشد إلى أعلى المؤثرة في محيط الأنبوبة مع القوة الناتجة عن الجاذبية الأرضية التي تجذب عمود السائل إلى أسفل.

وبذلك يمكن تفسير ارتفاع الماء في الأنابيب الشعرية بأن الجزيئات الملاصقة لجدار الأنبوبة تعمل علي رفع السائل إلى أعلى حتي يصبح وزن عمود السائل مساويا لقوة الشد السطحي.



### اللزوجة Viscosity

تختلف سرعة تدفق السوائل في الأنابيب فالماء أسرع من الجلوسرين (الماء اقل لزوجة ) و عند تدفق سائل في أنبوبة فإنه لا يتحرك كوحدة بسرعة واحدة بل يمكن اعتباره مكونا من عدة طبقات و تكون الطبقات الموجودة في منتصف الأنبوبة أكثرها سرعة و تسمى بالطبقات المتحركة Mobile Layers. وعلي ذلك تعرف اللزوجة بأنها مقاومة السائل للإنسياب (مقياس لسرعة سريان السائل بتأثير قوى معينة) حيث تبدي جميع السوائل مقاومة معينة للسريان، تختلف من سائل لآخر.

و تقل سرعة هذه الطبقات كلما اقتربت من جدار الأنبوبة و تسمى الطبقات الملاصقة للجدار بالطبقات الساكنة Stationary Layers و نتيجة لاختلاف سرعة هذه الطبقات ينتج نوع من الاحتكاك بين طبقات السائل يعمل علي المقاومة ، و هذا الاحتكاك هو الذي يسمى اللزوجة

يرمز لمعامل اللزوجة  $\eta$  و يعرف بأنه القوة بالذَّائِن علي السنتيمتر المربع اللازم لإحداث فرق في السرعة قدره ١ سم / ثانية بين طبقتين متجاورتين و متوازيتين من السائل بينهما مسافة تساوي ١ سم

قياس معامل اللزوجة :

يمكن تعيين معامل اللزوجة  $\eta$  لسائل بقياس سرعة تتدفق السائل في أنبوبة شعيرية باستخدام معامل بواسيل (poiseuille)

$$\eta = \frac{\pi r^4 t P}{8 L V}$$

حيث :-

$\eta$ : معامل (درجة) اللزوجة وينطق (إيتا) ووحدتها البواز (Poise) .

$r$ : نصف قطر الأنبوبة بوحدة (cm).

$t$ : الزمن اللازم لتدفق السائل بوحدة الثانية (sec).

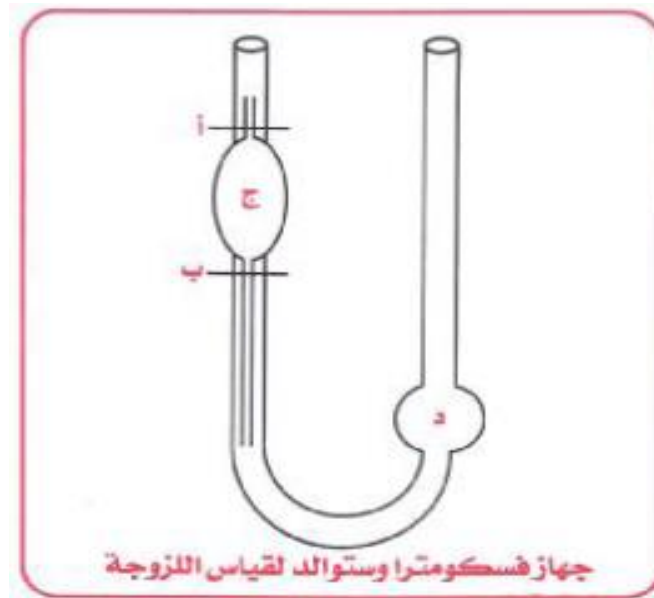
$P$ : الضغط الواقع على السائل.

$L$ : طول الأنبوبة الشعيرية بوحدة (cm).

$V$ : حجم السائل المستخدم (بوحدة  $\text{cm}^3$ ).

تقاس اللزوجة عادة بما يسمى باللزوجة النسبية وذلك بقياس زمن سريان حجم معين من سائلين مختلفين خلال أنبوبة شعيرية، ثم نقارن زمن سريانها. ويمكن إيجادها عملياً باستخدام

جهاز فيسكوميترا (استوالد) Ostwald Viscometer



□ خطوات قياس اللزوجة النسبية لسائل باستخدام جهاز الفيسكومتر:

(١) توضع كمية مناسبة من السائل المراد إيجاد لزوجته في الإنتفاخ (د)

(٢) يسحب السائل إلى الانتفاخ (ج)

(٣) نحسب الزمن ( $t_1$ ) الذي يستغرقه السائل للسريان من العلامة (أ) إلى العلامة (ب)

(٤) يغسل الجهاز ثم تعاد التجربة مع سائل آخر ونحسب الزمن ( $t_2$ ) له بنفس الخطوات السابقة.

(٥) بمقارنة  $t_1$  مع  $t_2$  يمكن حساب معامل اللزوجة.

إذا كان لدينا سائلين مختلفين لهما نفس الحجم وكان معامل اللزوجة لهما ( $\eta_1, \eta_2$ ) وكان زمن تدفقهما ( $t_1, t_2$ ) فإن:

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8 L V}$$
$$\eta_2 = \frac{\pi r^4 t_2 P_2}{8 L V}$$

وبقسمة ( $\eta_1$ ) على ( $\eta_2$ )

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8 L V}}{\frac{\pi r^4 t_2 P_2}{8 L V}}$$
$$\Rightarrow \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\cancel{\pi r^4} t_1 P_1}{\cancel{8 L V}} \times \frac{\cancel{8 L V}}{\cancel{\pi r^4} t_2 P_2}$$
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 P_1}{t_2 P_2}$$

وحيث أن الضغط يتناسب مع الكثافة (d)

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$$\eta_1 = \eta_2 \left( \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \right)$$

$$\eta_2 = \eta_1 \left( \frac{d_2 t_2}{d_1 t_1} \right)$$

حيث:

$\eta_{\text{relative}}$  : اللزوجة النسبية  $\eta_1 / \eta_2$

$\eta_1$ : اللزوجة المطلقة للسائل الأول

$\eta_2$ : اللزوجة المطلقة للسائل الثاني

$d_1$ : كثافة السائل الأول

$d_2$ : كثافة السائل الثاني

$t_1$ : زمن السائل الأول

$t_2$ : زمن السائل الأول

( جميع عوامل الضغط  $P_1, P_2$  ثابتة فيما عدا كثافة السائل  $d_1, d_2$  )

ويسمى المقدار  $\frac{\eta_1}{\eta_2}$  باللزوجة النسبية وبمعرفة لزوجة الماء يمكن معرفة لزوجة السائل. أما مقلوب اللزوجة  $\frac{1}{\eta}$  ويسمى بالسيولة Fluidity و يرمز له بالرمز ( f ) وهو مقياس لقابلية السائل للحركة و بإذابة مواد غير إلكتروليتيية في الماء مثل الكحول او السكر و كذلك وجود مواد عالقة يؤدي إلي زيادة اللزوجة بينما تؤدي إذابة مواد الكتروليتية بتركيز صغير إلي نقص اللزوجة .

ولقد وجد أن اللزوجة تقل بمقدار ٢% تقريبا بإرتفاع درجة الحرارة درجة واحدة مئوية . و يعلل هذا التأثير بأن الحرارة تزيد من قابلية الجزيئات للحركة و قد يؤدي هذا إلي إنتقال جزيئات من طبقة إلي طبقة مجاورة مما يوضح أن اللزوجة يمكن اعتبارها دليل علي الترابط الجزيئي في السائل .

### المحاليل Solutions

المحلول Solution مخلوط متجانس يتركب من مكونين علي الأقل مذيب ( الماء الموجودة بوفرة ) و مذاب ( المادة الأقل ) وبالرغم من تجانسها فهو مخلوط لأن تركيبه قابل للتغيير

فزيادة أو قلة كمية ملح الطعام مثلا يمكن الحصول علي عدد لايحصى من محاليل ملح الطعام مع الماء ولكنها تامة التجانس ولو كانت الإذابة هنا تفاعل كيميائي لما أمكن الحصول علي هذا العدد من محاليل ملح الطعام أضف إلي ذلك سهولة إجراء فصل مكونات المخلوط دون الإستعانة بوسائل كيميائية فيكفي لذلك مجرد التقطير أو التقطير الجزئي أو التبخير مثلا .  
قد يتبادر إلي الذهن أن المحاليل تتكون من مذاب صلب مع الماء كمذيب حقيقة أن هذه حالة أغلب المحاليل بل و أهمها ولكن ماذا تسمى الروائح العطرية (الكولونيا) .  
لا شك أنها محاليل فيها كل من المذيب ( كحول ) و المذاب ( زيت عطري ) سائل وفي الحقيقة يمكن تقسيم المحاليل إلي تسعة أقسام :

- (١) صلب في سائل ( ملح الطعام و الماء )
- (٢) سائل في سائل ( الدهون او الشموع في البنزين )
- (٣) غاز في سائل ( المياه الغازية )
- (٤) صلب في صلب ( جميع السبائك )
- (٥) سائل في صلب (انواع الجلي gels )
- (٦) غاز في صلب ( الايدروجين في النيكل او البلاتين )
- (٧) صلب في غاز ( الدخان )
- (٨) سائل في غاز ( الضباب )
- (٩) غاز في غاز ( الهواء الجوي )

ويعبر عن التركيز بالطرق الآتية:

#### أ- تركيز حجمي Volume Concentration

- (١) عدد الجرامات الجزيئية في اللتر من المحلول و تسمى molarity و يسمى المحلول الذي يحتوي اللتر منه علي جرام جزئ واحد من المذاب بالمحلول الجزيئي الحجمي Molar Solution و يرمز له بالرمز M و المحلول الذي يحتوي اللتر منه علي ٢ جرام جزئ يسمى 2M ..... و هكذا .
- (٢) عدد الأوزان المكافئة بالجرامات ( الجرام – مكافئ ) الموجودة في اللتر من المحلول و تسمى بالعيارية Normality و يسمى المحلول الذي يحتوي اللتر منه علي جرام مكافئ واحد من المذاب بالمحلول العياري Normal solution و يرمز له بالرمز N و المحلول الذي يحتوي اللتر منه علي ٢ جرام مكافئ يسمى 2N و الذي يحتوي اللتر منه علي  $\frac{1}{10}$  جرام مكافئ يسمى 0.1 N أو  $\frac{1}{10}$  عياري .

#### ب- تركيز وزني Weight concentration

١. عدد الجرامات الجزيئية في ١٠٠٠ جرام من المذيب و يسمى Molality و يسمى المحلول الذي يحتوى ١٠٠٠ جرام من المذيب جرام جزئ واحد بالمحلول الجزيئي الوزني Molal Solution .



## ٢. الكسر الجزيئي Mole Fraction

و يعبر عن الكسر الجزيئي لمادة ما بأنه عد الجرامات الجزيئية Molas لهذه المادة مقسومة علي مجموع الجرامات الجزيئية الموجودة في المحلول. أو هو النسبة بين عدد مولات أحد مكونات المحلول ( $n$ ) إلى مجموع مولات كل مكوناته ( $n_t$ ). وبفرض أن لدينا ثلاث مواد ( $A, B, C$ ) وعدد مولات هذه المواد ( $n_A, n_B, n_C$ ) فإن الكسر المولي للمواد هو:

$$X_A = \frac{n_A}{n_t}, \quad X_B = \frac{n_B}{n_t}, \quad X_C = \frac{n_C}{n_t}$$

ومجموع هذه الكسور المولية يساوي دائماً الواحد الصحيح:

$$\begin{aligned} \sum X &= 1 \\ X_A + X_B + X_C \\ \frac{n_A}{n_t} + \frac{n_B}{n_t} + \frac{n_C}{n_t} &= \frac{n_t}{n_t} = 1 \end{aligned}$$

٣. النسبة المئوية بالوزن و هي عدد الجرامات الموجودة في ١٠٠ جرام محلول أو

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزن المحلول}}$$

## المحاليل المختلفة ونسبة الذوبان:

### أولاً: محاليل الغازات في الغازات :

تمتزج الغازات امتزاجاً تاماً و تعتبر خواص المخلوط مجموع خواص مكوناته الغازية ( إذا لم يكن هناك تفاعل كيميائي بينهم ) فنجد مثلاً أن الضغط الكلي لمخلوط من الغازات – مجموع الضغط الجزئية للغازات المكونة للمخلوط كما ينص قانون دالتون للضغوط الجزئية (راجع باب الحالة الغازية) .

### ثانياً محاليل الغازات في السوائل :

يعبر عن ذوبان الغازات في السوائل بمعامل الامتصاص Absorption Coefficient ويعرف بأنه حجم الغاز في معدل الضغط ودرجة الحرارة الذي يكفي لتشبع ١ سم مربع من سائل ما عند درجة حرارة التجربة و تحت ضغط الغاز قدره (١) جو.

$$\text{معامل الامتصاص} = \frac{V_0 \text{ (حجم الغاز م.ض.د)}}{P.V \text{ (السائل حجم) } \cdot \text{الضغط}}$$

### العوامل التي تؤثر على ذوبان الغازات :-

#### أ- طبيعة الغاز :

نجد عادة أن الغازات صعبة الإذابة مثل الأكسجين و النيتروجين شحيحة الذوبان ، بينما نجد أن الغازات سهلة الإذابة كذلك الغازات التي تتفاعل مع الماء تذوب بسهولة .

#### ب- طبيعة السائل :

نجد أن النيتروجين مثلاً يذوب في الكحول أكثر من الماء .

#### ج- درجة الحرارة :

يقل الذوبان بارتفاع درجة الحرارة حتي تصل إلي درجة الغليان فلا يوجد أي اثر تقريباً لاي غازات ذائبة ( خاصة تلك الغازات التي تذوب بقلّة ) إلا أنه لوحظ أن بعض الغازات الخاملة تزداد قابليتها للذوبان بارتفاع درجة الحرارة .

### د- الضغط : قانون هنري Henry's Law

تناسب كتلة الغاز m التي تذوب في حجم معين من سائل تناسباً طردياً مع ضغط الغاز P ثابت

$$m \propto p , m = k p , k = \frac{m}{p} , k = \text{ثابت}$$

و يؤدي قانون هنري إلي أن حجم الغاز المذاب يكون ثابت ولا يتوقف علي ضغط الغاز و ذلك لأنه عند ضغط  $p$  تكون كتلة الغاز المذابة  $M$  كثافته  $d$  أي أن الحجم  $v = \frac{m}{d}$  وعند ضغط  $2p$  تكون كتلة الغاز المذابة  $2m$  كثافته  $2d$  أي أن الحجم  $v = \frac{2m}{2d}$  أو بمعرفة ان

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

حيث  $p$  = لضغط ،  $v$  = الحجم ،  $m$  = كتلة الغاز ،  $M$  = الوزن الجزيئي الثابت للغاز ،  $T$  = درجة الحرارة المطلقة ( باب الغازات ) نجد ان :-

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{PT}{P} = \frac{m}{P} \cdot \frac{RT}{M}$$

و بما أن  $\frac{m}{P}$  ثابت من قانون بويل ،  $m$  ثابت ،  $M$  ثابت و عند ثبوت درجة الحرارة  $T$  فإن حجم الغازات ثابت .

ويحيد قانون هنري مثل معظم قوانين الغازات في درجات الحرارة المنخفضة و تحت الضغوط العالية .

هـ - وجود مواد ذائبة :

نجد ان ذوبان الغازات في المحاليل تقل من السوائل النقية و يسمى هذا التأثير Salting Out و ذلك بسبب بعض جزيئات السائل حول الأيونات Hydration of Ions.

\*\*\*\*\*

ثالثا : محاليل السوائل في السوائل :-

يمكن تقسيم محاليل السوائل في السوائل إلي ثلاثة أنواع و ذلك حسب قابلية كل من المذيب و المذاب بالإمتزاج مع بعضها :-

١- محاليل تامة الإمتزاج Completely Miscible

وفي هذه الحالة يمتزج كل من المذيب و المذاب مع بعضهما البعض بجميع النسب إمتزاجا كاملا مثل الكحول و الماء أو الأسيتون و الماء .

٢- محاليل محدودة الإمتزاج Partially Miscible

و في هذه الحالة يمتزج كل من السائلين في الآخر بمقدار محدود أي أن كمية محدودة من السائل تذوب في السائل الآخر مثل الإيثير و الماء أو الفينول و الماء .

٣- محاليل عديمة الإمتزاج Completely Immiscible

و فيها لا تمزج السوائل مع بعضها البعض و تكون قابلية ذوبان السائل في السائل تكاد تكون معدومة أو قليلة للغاية حيث إهمالها و ذلك مثل الماء و البروموبنزين .

## محاليل السوائل تامة الامتزاج Completely Miscible

ذوبان السوائل في بعضها البعض تتوقف على درجة الحرارة ونوع السائل فإذا كانت الخواص الكيميائية لسائلين متقاربة من بعضها البعض تزداد قابليتها للذوبان ويمكن اعتبار كلنا منها مذيب ومذاب في نفس الوقت وكما سبق توضيحه أن جزيئات السائل تريد الانفلات من بعضها والانطلاق في الفضاء الخارجي لتكوين أبخرة وهذه إحدى خواص السوائل ولقياس قابلية انفلات الجزيئات تقاس بالضغط البخاري.

### الضغط البخاري المحاليل

إذا وضع محلول سائلين A , B وهما تامة الامتزاج في إناء مغلق فإن الحيز الذي اعلى المحلول يحتوي علي بخار للسائلين وعند افتراض أن بخار السائلين يسلك سلوك الغاز المثالي فإن الضغط الكلي للمحلول (أ) يساوي مجموع الضغوط البخارية الجزئية للسائلين حيث يكون :

$$P = P_A + P_B$$

حيث أن  $P_A$  الضغط البخاري للسائل A

حيث  $P_B$  الضغط البخاري للسائل B

ويتوقف الضغط البخاري الكلي للمحلول على نسبة كلنا من السائلين في المحلول ويمكن تقسيم هذه المحاليل طبقا لتغير ضغطهما البخاري مع التركيز إلي نوعين هما:

أ- المحاليل المثالية Ideal Solution

ب- محاليل غير مثالية Non deal Solution

### أ- المحاليل المثالية Ideal Solution

المحلول المثالي هو محلول سائلين أو أكثر في حالة امتزاج كامل وحيث لا تتأثر قوي التجاذب الموجودة بين جزيئات أي سائل بوجود جزيئات السائل الآخر من الانفلات والتحول إلى الحالة الغازية وتمتاز المحاليل المثالية بالميزات التالية:

- ١- عند مزج سائلين فإن جزيئاتها لا تتأثر ببعضها البعض وتبقى كما هي في حالة السائل النقي
- ٢- عند مزج السائلين لا يحدث تغيير في درجة حرارة المحلول..
- ٣- لا تتغير الحجوم النهائية عن مجموع الحجوم للسائلين منفردين.
- ٤- الخواص الطبيعية للمحلول تكون وسطا بين خواص السائلين المكونين للمحلول.
- ٥- تتبع هذه المحاليل قانون راؤولت.

والجدير بالإشارة بأن هذه المحاليل قليلة جدا ولكن عادة يطلق على المحاليل التي تقترب منها

بالمحاليل المثالية

### قانون راؤولت *RAOULTS LAW*

" الضغط الجزيئي لأي مادة متطايرة في محلول يساوي الضغط البخاري للمادة النقية مضروباً في الكسر المولي لهذه المادة في المحلول .  
كما أوضح راؤولت أنه إذا أذيبت مادة غير متطايرة في مذيب فإن الضغط البخاري للمحلول يكون أقل من الضغط البخاري للسائل.  
ولتوضيح ذلك فإذا فرضنا أن هناك محلول يتكون من سائلين A، B و هما تماماً الامتزاج وان الضغط البخاري للسائل الأول  $P_A$  وان الضغط البخاري للسائل الثاني هو  $P_B$  والضغط الجزيئية لهما في المحلول  $P_A$  ،  $P_B$  كما أن الكسر المولي لهما  $X_A$  ،  $X_B$  فإنه بتطبيق قانون راؤولت:

1-  $P_A = P_A^\circ \cdot X_A$

2-  $P_B = P_B^\circ \cdot X_B$

3-

$$P = P_A + P_B \quad \text{الضغط الكلي للمحلول أ}$$

بالتعويض في المعادلتين ١؛ ٢ في المعادلة ٣

4-  $P = P_A^\circ \cdot X_A + P_B^\circ \cdot X_B$

وإذا كان مجموع الكسر المولي لكل من السائلين الأول والثاني = ١

$$X_A + X_B = 1$$

$$X_B = 1 - X_A$$

وبالتعويض في المعادلة ٤ عن قيمة  $X_B$

$$\begin{aligned} P &= P_A^\circ \cdot X_A + P_B^\circ (1 - X_A) \\ &= P_A^\circ \cdot X_A + P_B^\circ - P_B^\circ \cdot X_A \\ &= P_A^\circ + P_A \cdot X_A - P_B^\circ \cdot X_A \end{aligned}$$

5-  $P = P_B^\circ + X_A (P_A^\circ - P_B^\circ)$

وبالتعويض في المعادلة ٤ وبالمعادلة ٥

6-  $P = P_A + X_B (P_B^\circ - P_A^\circ)$

حيث أن

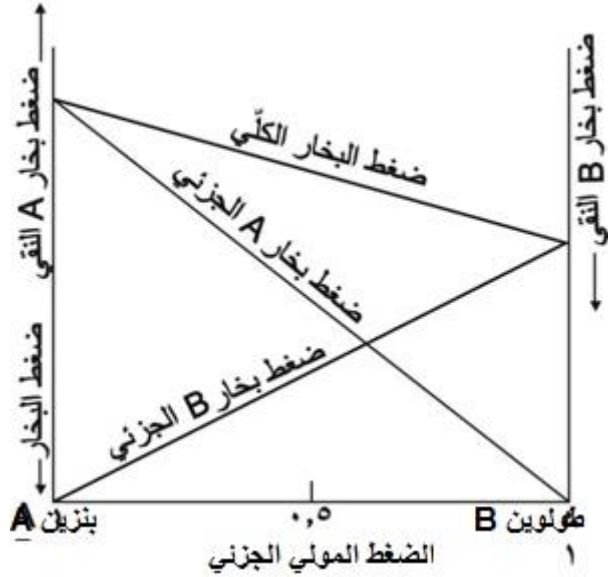
$P_A^\circ = A$  الضغط البخاري للسائل

$P_B^\circ = B$  الضغط البخاري للسائل

$X_A = A$  الكسر المولى للسائل

$X_B = B$  الكسر المولى للسائل

المعادلتان ١،٢ هي معادلات خط مستقيم يكون فيها القاطع - صفر وذلك يعني أن الخط المستقيم يمر بنقطة الأصل ولذا فإن أي تغيير في الضغط البخاري الجزئي لأي من السائلين في المحلول المثالي. والشكل التالي يوضح علاقة الضغط البخاري الجزئي لكل من السائلين بالكسر الجزئي وكذلك قيمة الضغط البخاري الكلي (طولوين و البنزين). المعادلتان ٦،٥ تمثل تغير الضغط البخاري الكلي للمحلول وهي كذلك معادلة خط مستقيم يقطع المحور الرأسى في  $P_A^\circ$  أو  $P_B^\circ$  ويتضح كذلك أن الضغط البخارى للمحلول يساوي مجموع الضغطين الجزئيين لكلا من السائلين A،B (البنزين والطولوين) .



الشكل يوضح امتزاج مثلي للسائلين البنزين والطولوين وأن الضغط الكلي للمحلول عبارة عن خط مستقيم

#### (ب)- محاليل غير مثالية Non Ideal Solution

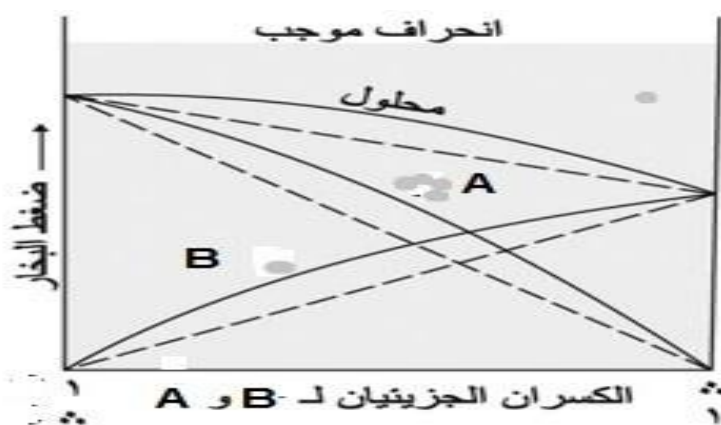
المحاليل الغير مثالية هي التي يحدث فيها المحلول عن قانون راؤولت، ويحدث هذا الحيوذ عندما تكون قوى التجاذب من جزيئات السائلين الممزوجين ليست متساوية حيث تكون الجاذبية بين جزيئات المحلول لها أثرها على سلوك المحلول فإذا كانت قوى التجاذب بين جزيئات أحد السائلين أقوى منها في السائل الآخر فإن السائل الأخير يسهل إفلات جزيئاته وتتحول إلى ذرات فيصبح ضغطه البخاري أعلى من قيمته عند تطبيق قانون راؤولت وبالتالي يزداد ضغط بخار المحلول عن قيمته المحسوبة أو يحدث العكس ويكون الضغط البخاري

للمحلول أقل من قيمته المحسوبة أي أن الضغط البخاري للمحلول في حالة المحاليل الغير مثالية يختلف عما يجب أن يكون عليه طبقاً لقانون راؤولت. ولذا فهناك نوعان من الحيوود عن المحلول المثالي أو عن قانون راؤولت حيث يكون هذا الحيوود سالبا أو موجبا.

### الحيوود الموجب Positive Deviation

في حالة الحيوود الموجب تكون قوى الجذب بين جزيئات السائل النقي مع بعضها البعض أقوى من قوى التجاذب بين جزيئات المحلول فإذا كان هناك سائلين A،B فإن قوى التجاذب بين جزيئات (A-A) أو (B-B) تكون أكبر من قوى التجاذب بين (B-A) ووجود جزيئات السائل (A) في المحلول يؤدي إلى أضعاف قوى الجذب بين (A-A) والعكس صحيح بالنسبة للسائل الآخر وذلك يؤدي إلى زيادة ميل جزيئات كل من السائلين للانفلات والتحول إلى الحالة البخارية وبذلك يصبح الضغط البخاري الجزئي لأي من السائلين وكذا الضغط الكلي للمحلول أكبر من القيمة المتحصل عليها من قانون راؤولت.

والشكل التالي يوضح الحيوود الموجب وفيه يظهر الضغط البخاري الكلي على شكل منحنى محدب ومن أمثلة الحيوود الموجب محلول كحول البروبايل والماء.

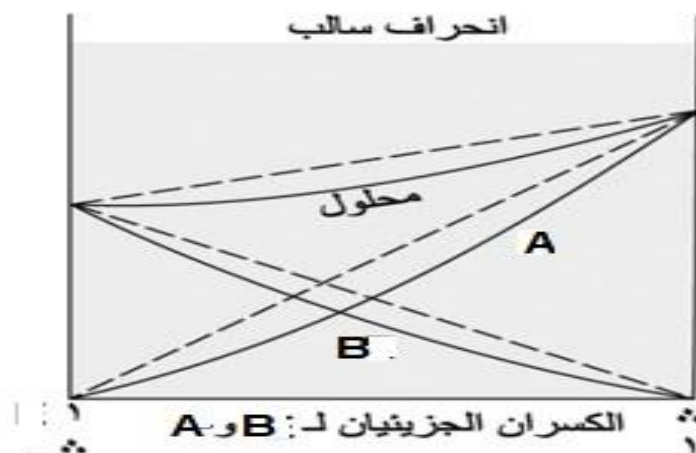


شكل الحيوود الموجب

### الحيوود السالب Negative Deviation

قوى التجاذب ( في حالة الحيوود السالب ) بين جزيئات السائل النقي A أو B تكون أقل منها في حالة التجاذب بين جزيئات المحلول ( B-A ) أي يكون قوى التجاذب بين جزيئات المحلول أكبر من قوى التجاذب بين جزيئات السائل منفردا وبذلك تكون فرصة انفلات الجزيئات من المحلول أقل منها عن في السائل النقي وعلى ذلك فإن الضغط البخاري الجزئي لكل من السائلين والضغط الكلي للمحلول يصبح أقل من قيمته المحسوبة بقانون راؤولت والشكل التالي يوضح الحيوود السالب وفيه يظهر الضغط البخاري الكلي على شكل منحنى مقعر ومن أمثلة ذلك محلول حمض الهيدروكلوريك في الماء..





شكل الحيود السالب

ويتضح الحيود السالب في الحالات التي يتكون بين السائلين روابط مثل الروابط الأيدروجينية بين ذرة أكسوجين في مركب يمكن أن تساهم بزوج من الإلكترونات وذرة إيدروجين (بروتون) يمكن أن تستقبل زوج من الإلكترونات ولو بصفة جزئية لتتكون رابطة ضعيفة عن الروابط التساهمية العادية وتمثل بخط منقط..... مثل الكلورفورم وحامض الخليك



أو الماء وحامض الأيدروكلوريك  $\text{H-Cl} \dots \dots \text{H}_2\text{O}$

أما معظم السوائل فلها حيود موجب حيث يقلل من وجود جزيئات السائل الثاني قوي الجذب بين جزيئات السائل الأول.

وإذا كانت جزيئات السائلين غير قطبية Nonpolar مثل رابع كلوريد الكربون  $\text{CCl}_4$  والهبتان  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  أو كانت قطبيتها ضعيفة مثل الإيثير  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  والأسيتون  $\text{CH}_3\text{CO}$  نجد أن الحيود الموجب في هذه الحالة ضعيف. أما إذا كانت جزيئات أحد السوائل قطبية قوية والأخرى قطبية ضعيفة أو أن أحد السوائل قطبي والآخر غير قطبي مثل الكحول وأي هيدروكربون نجد أن الحيود الموجب قوي وقد يؤدي إلى الوصول إلى حالة الإمتزاج المحدود.

\*\*\*\*\*

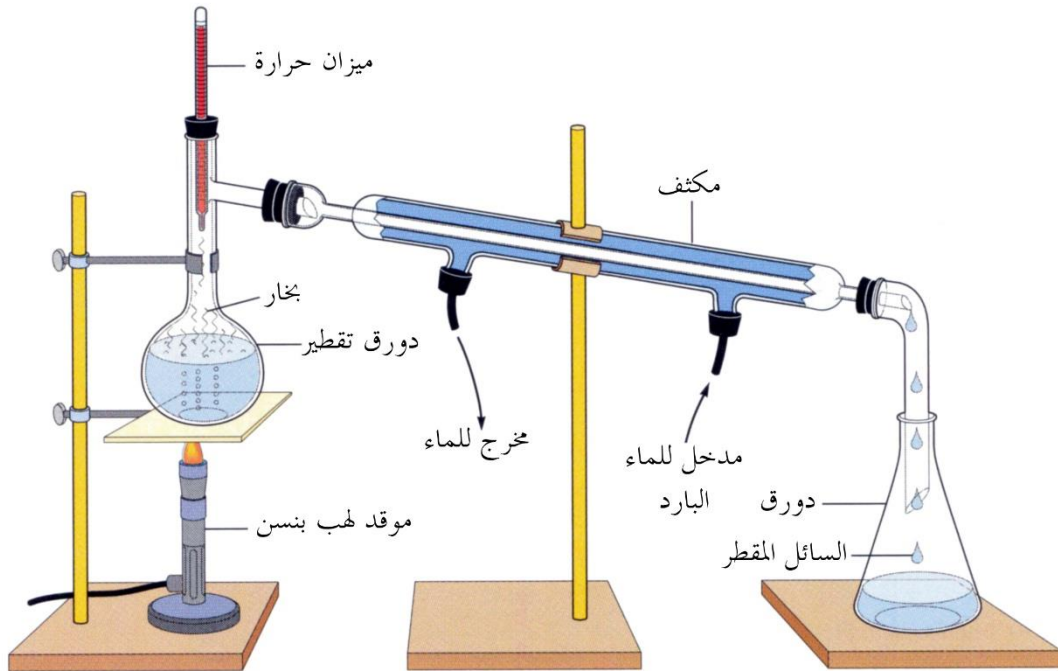
### تقطير محاليل السوائل تامة الامتزاج

سبق أن ذكرنا أن السائل يغلي عندما يصبح ضغط بخاره مساويا للضغط الجوي وفي حالة محاليل السوائل تامة الامتزاج يغلي المحلول على درجة حرارة تقع بين درجتي غليان السائلين النقيين ، ويختلف تركيب البخار عن تركيب المحلول فتزداد نسبة بخار السائل الأكثر تطايرا ومن ثم فيصحب عملية التقطير تغير مستمر في تركيب كل من البخار والسائل كما تزداد تدريجياً درجة الغليان ( إلا في بعض الحالات يكون فيها تركيب البخار مماثلاً لتركيب المحلول وذلك عند تركيز معين بالنسبة للمحاليل غير المثالية ).

فإذا غلى محلول سائل مثالي في ضغط ثابت حتى يتم تقطير جزء معين منه ( ليكن الربع مثلا) فإن هذا الجزء بعد تكثيفه يحتوي على نسبة أعلى من السائل الأكثر تطايرا بينما يحتوي المحلول المتبقي على نسبة أعلى من السائل الأقل تطايرا ، فلو أخذ المقطر الأول وأعيد تقطير جزء منه فإن نسبة السائل الأكثر تطايرا تزداد في المقطر الجديد. وبتكرار هذه العملية يمكن الحصول على السائل الأكثر تطايرا في حالة نقية وذلك بشرط أن يكون هناك فارق معقول بين درجتي غليان السائلين النقيين المكونين للمحلول.

ومن الناحية العملية تستعمل أعمدة التجزئة وهذه الأعمدة مختلفة الشكل وهي تعمل على تكثيف جزء من البخار المتصاعد ( قبل تقطيره نهائيا ) فيحتوى البخار المكثف على نسبة أعلى من السائل الأقل تطايرا وكلما طال عمود التجزئة كلما زادت نسبة بخار السائل الأكثر تطايرا.

ويتصل عمود التجزئة بمكثف عادي ينتهى إلى مستقبل يتجمع فيه السائل المقطر ومن ثم نعود التجزئة بقي عن تعدد عمليات التقطير.



### جهاز تقطير محاليل تامة الإمتزاج

أما في حالة المحاليل غير المثالية مثل محلول حامض الهيدروكلوريك في الماء فإن ناتج التقطير يختلف باختلاف تركيز السائل المراد تقطيره فإذا بدأنا بحامض مركز فإن البخار يحتوي نسبة أعلى من (HCL) ويقل تركيز الحامض في السائل حتى يصبح ٢٠.٢ % فتثبت درجة غليان السائل على ١٠٨.٦ °م ويصبح تركيب البخار مماثلا لتركيب السائل – أما إذا قطر الحامض المخفف فيفقد الماء بنسبة أكبر حتى يصل إلى التركيز سالف الذكر – ومن ثم يمكن اعتبار حامض الهيدروكلوريك ٢٠.٢ % ثابت التركيب .

وفي حالة الكحول والماء ( وهو مثل الانحراف الموجب ) فإن ثابت الغليان لهذا المحلول يكون عند تركيز ٩٥.٥٧% كحول على درجة ٧٨,١٣ م° وهنا يصبح تركيب البخار مماثلاً التركيب السائل. أما إذا قل تركيز الكحول عن ذلك فإن نسبته في البخار تزداد حتي تصل إلى ذلك التركيز وتثبت.

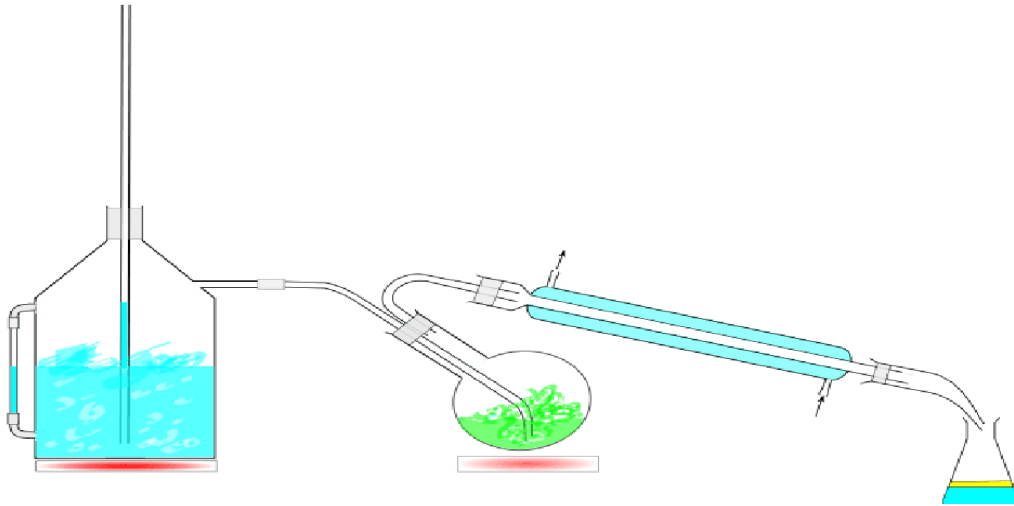
\*\*\*\*\*

### تقطير محاليل السوائل عديمة الامتزاج

في هذه المحاليل يكون لكل من السائلين ضغطه البخاري كما لو كان نقياً ويكون ضغط بخار المخلوط مساوياً لمجموع ضغطي بخار السائلين النقيين . ومن ثم فعندما يصبح ضغط بخار المخلوط مساوياً للضغط الجوي يغلي المحلول ، وبذلك تكون درجة غليان المخلوط أقل من درجة غليان كل من السائلين. ويتضح ذلك من المثال الآتي:-

يغلي الماء عند ضغط ٧٦٠ ملليمتر زئبق على درجة ١٠٠ م° ويغلي البروموبنزين على ١٥٥ م° ويغلي مزيج السائلين عندما يكون مجموع ضغطهما البخاري ٧٦٠ ملليمتر زئبق ومن ثم فإن ضغط بخار الماء لابد أن يكون أقل من ٧٦٠ وكذلك البروموبنزين. وعملياً يصبح ضغط بخار الماء عند درجة غليان المحلول ٦٣٥ ملليمتر زئبق وبالتالي ضغط البروموبنزين ١٢٥ ملليمتر زئبق فقط ويغلي المزيج على درجة ٩٥ فقط.

وهذه الظاهرة كثيراً ما تستعمل عملياً وخاصة في تقطير المواد العضوية التي تتلف بالحرارة إذا قطرت على درجة غليانها العادية كما أنها كثيرة الاستعمال في الحصول على الزيوت العطرية من الزهور ... إلخ. وتسمى التقطير في بخار الماء حيث يكون منها بخار الماء مخاليط غير ممتزجة.



جهاز التقطير بالبخار ( السوائل عديمة الامتزاج )